



Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate

Souad Touati

► To cite this version:

Souad Touati. Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université Oran 1 (Algérie), 2013. Français. NNT : 2013CLF22390 . tel-00975932

HAL Id: tel-00975932

<https://theses.hal.science/tel-00975932>

Submitted on 9 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2376

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES
FONDAMENTALES**

N° 759

UNIVERSITE D'ORAN ALGERIE

THESE en Co-tutelle

Dirigée par Mme Vanessa PREVOT et Mr. Abdelkader BENGUEDDACH

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE
BLAISE PASCAL CLERMONT FERRAND FRANCE**
Spécialité : CHIMIE, SCIENCES DES MATERIAUX

**DOCTEUR DE SCIENCE
UNIVERSITE D'ORAN ALGERIE**
Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

Par « **TOUATI Souad** »

**ELABORATION D'AEROGELS
D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES ET
DE BIONANOCOMPOSITES A BASE
D'ALGINATE.**

Soutenue publiquement le « 14/11/2013 », devant la commission d'examen.

Président :	Christine Mousty-Desbuq (D.R- CNRS)	Université Blaise pascal
Rapporteurs:	Benedicte Lebeau (D.R)	Université de Mulhouse
	Mohamed Sassi (Pr)	Université d'Oran Algérie
Directeur de thèse :	Bengueddach Abdelkader (Pr)	Université d'Oran Algérie
Directeur de thèse :	Vanessa Prevot (C. R – CNRS)	Université Blaise Pascal

A la mémoire de mon cher père Mekki.

A ma mère Fatiha, je ne pourrais jamais la remercier assez pour son aide.

A mes frères et ma sœur et leurs épouses et son époux.

A mon poussin Owayss et ma princesse Myriam.

A toute ma famille grande, et petite.

A toute ma belle famille et en particulier ma belle-mère Halima.

A mon cher mari Rachid.

A tous mes amis.

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. »

Henri Poincaré

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je souhaiterais remercier les personnes qui ont rendu ce travail de thèse possible, soit en y contribuant directement en apportant leurs connaissances, leurs compétences et leurs savoirs-faires, soit tout simplement parce que de les savoir près de moi m'a réchauffé le cœur.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Matériaux Inorganiques (LMI) (*UMR n° 6002*) de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand et le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'université d'Oran Algérie. Je remercie les deux directeurs ancien et nouveau du LMI, respectivement Messieurs Rachid Mahiou et Fabrice Leroux, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Mes premiers remerciements s'adressent à ma directrice de thèse Madame Vanessa Prevot Chargé de Recherche - CNRS, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité, ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse, ses idées pertinentes et son investissement personnel dans la correction de ce manuscrit, elle aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse. Je la remercie énormément pour son aide et pour la grande patience dont elle a fait preuve lors de la rédaction. J'exprime ma gratitude au Professeur Abdelkader Bengueddach pour avoir accepté la responsabilité de co-encadrer ce travail de thèse et pour son soutien pendant ces années.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury,

Madame Benedicte Lebeau, directeur de recherche à l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse, et à Monsieur Mohamed Sassi, Professeur de l'université d'Oran Algérie, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail en acceptant d'être rapporteurs du manuscrit.

De plus, j'ai eu la chance de travailler avec Madame Christine Mousty directeur de recherche au laboratoire et actuellement chef de la thématique HDL d'avoir présidé mon jury de thèse et sans sa contribution majeure dans la partie électrochimie, cette thèse n'aurait pu revêtir un réel caractère de chimie des matériaux. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance et tout mon respect. Quel trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir initié au domaine de l'électrochimie. Sa connaissance et son expérience m'ont énormément aidé pour l'aboutissement de cette partie de ma thèse.

J'ai eu le plaisir de travailler et de discuter avec Madame Christine Taviot-Gueho, professeur à l'université Blaise Pascal. Je tiens à lui exprimer tous mes sincères remerciements.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres permanents, chercheurs et techniciens des trois laboratoires pour l'amitié et la sympathie qu'ils m'ont témoignées surtout Rodolphe Thirouard, Joël Cellier et ma chère Nathalie Capera pour leurs discussions fructueuses et leurs remarques bénéfiques au cours des réunions hebdomadaires.

Je n'oublie pas de remercier tous mes amis du groupe et des autres groupes déjà docteurs ou futurs docteurs, avec qui j'ai partagé tant de moments inoubliables. Leur aimable soutien durant ces années m'a beaucoup touché.

Je tiens à associer à ce travail ma famille, à qui je dédicace ce travail. Sans leur présence et leur encouragement dans ma vie de tous les jours, je n'aurais jamais atteint mes objectifs. Je n'oublierai surtout pas à remercier également ma belle famille.

Pour conclure, je souhaite remercier mon mari Rachid je ne trouve pas les mots pour exprimer ma reconnaissance pour son immense patience, le soutien qu'il m'a accordés et qui a toujours été présent autour de moi. C'est grâce à ton amour et ton encouragement Rachid que j'ai pu accomplir les dernières lignes de mes études.

Un ultime petit mot pour mon bébé Owayss et ma petite princesse Myriam, quand j'avais le moral dans les chaussettes, c'est à vous deux que je pensais pour me le remonter, mes petits bouts de choux, je vous aime.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	5
LISTE DES TABLEAUX.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	13

CHAPITRE I : Les hydroxydes doubles lamellaires

1.1 INTRODUCTION SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELAIRES.....	18
1.2 STRUCTURE.....	19
1.2.1 Description.....	19
1.2.2 Composition chimique des HDL.....	20
1.3 METHODE DE SYNTHÈSE ET POST TRAITEMENT.....	22
1.3.1 Synthèse.....	22
1.3.1.1 Coprécipitation.....	23
1.3.1.2 Précipitation à pH constant.....	24
1.3.1.3 La précipitation à pH variable.....	24
1.3.1.4 Méthode par hydrolyse de l'urée.....	25
1.3.1.5 Méthodes sol-gel/polyol.....	27
1.3.1.6 Hydrolyse d'oxyde/hydroxydes.....	27
1.3.2 Modification.....	30
1.3.2.1 Procédé d'échange anionique.....	30
1.3.2.2 Méthode de Pré-pontage.....	33
1.3.2.3 Echange à partir de phases HDL carbonate.....	34
1.3.2.4 Intercalation par la dissolution et de Re-coprécipitation.....	34
1.3.2.5 Délamination /réempilement.....	35
1.3.2.6 Méthodes de Calcination/reconstruction.....	36
1.3.3 Contrôle de la morphologie des phases HDL.....	38
1.3.3.1 Contrôle de la taille des particules.....	38
1.3.3.2 Obtention d'aérosol HDL.....	40
1.3.3.3 Synthèse en Présence d'additifs organiques.....	41
1.3.3.4 Nanoparticules d'HDL supportées.....	42
1.3.3.5 Synthèse en présence de gabarits sacrificiels.....	44

1.4 DOMAINES D'APPLICATION DES HDL.....	45
1.4.1 Catalyse et catalyse supportée.....	46
1.4.2 Charge minérale dans les polymères nanocomposites.....	46
1.4.3 Électrodes / Conducteurs ioniques.....	47
1.4.4 Précurseurs de matériaux magnétiques.....	47
1.4.5 Piégeage-Restauration environnementale.....	47
1.4.6 Hôtes pour biomolécules.....	48
1.5 REFERENCES.....	49

CHAPITRE II : Elaboration d'Aérogels d'HDL

2.1 GENERALITES SUR LES AEROGELS.....	57
2.1.1 Présentation générale.....	57
2.1.2 Séchage supercritique.....	58
2.1.2.1 Séchage dans les conditions supercritiques du solvant de synthèse.....	59
2.1.2.2 Séchage supercritique par échange de solvant.....	61
2.1.3 Nature des aérogels.....	62
2.2 PREPARATION ET CARACTERISATION DE PHASES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES DE COMPOSITIONS VARIEES (MgAl-, NiAl-, CoAl).....	63
2.2.1 Protocole expérimental Typiquement.....	64
2.2.2 Caractérisation structurale.....	65
2.2.2.1 Diffraction des rayons X.....	65
2.2.2.2 Spectroscopie Infra-Rouge.....	67
2.2.2.3 Etude de la porosité et de la morphologie des précurseurs.....	68
2.2.2.4 Comportement thermique.....	71
a-Analyses thermogravimétriques.....	71
b- Evolution structurale en fonction de la température.....	73
2.3 LES AEROGELS D'HDL.....	75
2.3.1 Obtention des gels.....	75
2.3.2 Caractérisation des phases HDL-CO _{3sc}	79
2.3.3 Aérogels d'HDL autres que carbonate.....	82
2.4 PROPRIETES D'ADSORPTION DE L'AEROGEL MgAl-CO ₃ VIS-A-VIS DE LA TRYPSINE.....	86
2.4.1 Expérience d'adsorption.....	87

2.4.2 Caractérisation des produits après adsorption de la trypsine.....	90
2.5 CONCLUSION.....	91
2.6 REFERENCES.....	93

CHAPITRE III : Préparation et propriétés de phases hybrides et nanocomposites

HDL-Alginate

3.1 LES NANOCOMPOSITES ET MATERIAUX HYBRIDES.....	95
3.1.1 Généralités.....	95
3.1.2 Les bionanocomposites.....	97
3.2 LES ALGINATES.....	98
3.2.1 Généralités.....	98
3.2.2 Composition chimique de l'alginate.....	98
3.2.3 Propriétés de réticulation.....	99
3.2.4. Préparation des billes d'alginate.....	104
3.3 BIONANOCOMPOSITES A BASE D'HDL ET D'ALGINATE.....	104
3.4 PREPARATION ET CARACTERISATION DE PHASES HDL HYBRIDES INTERCALEES PAR L'ALGINATE.....	108
3.4.1 Conditions de Synthèse des phases HDL-Alginate hybrides.....	108
3.4.2 Caractérisation des matériaux.....	108
3.4.2.1 Diffraction des Rayons X.....	108
3.4.2.2 Spectroscopie Infra-rouge.....	111
3.4.2.3 Analyse Thermogravimétrique.....	113
3.5 PREPARATION ET CARACTERISATION DE BILLES DE NANOCOMPOSITES A BASE D'ALGINATE ET DE PARTICULES D'HDL MgAl, CoAl, NiAl.....	115
3.5.1 Elaboration des billes d'alginate.....	117
3.5.2 Caractérisation des billes d'alginate de sodium.....	118
3.5.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	119
3.5.2.2 Spectroscopie Infra-rouge.....	119
3.5.2.3 Analyses Thermogravimétriques.....	120
3.5.3 Synthèse des nanocomposites à base des billes Alginate-Ca ²⁺	122
3.5.3.1 Morphologie.....	123
a- Microscopie électronique à balayage.....	124
b - Microscopie électronique à Transmission.....	126
3.5.3.2 Caractérisation structurale.....	127

<i>a- Diffraction des rayons X</i>	127
<i>b-Spectroscopie Infra-rouge</i>	129
3.5.3.3 Propriétés texturales.....	130
3.5.3.4 Analyse thermique différentielle.....	132
3.5.4 Billes nanocomposites à base d'alginate réticulé par les cations.....	134
3.5.4.1 Morphologie.....	135
<i>a- Microscopie électronique à balayage</i>	136
<i>b - Microscopie électronique à Transmission</i>	136
3.5.4.2 Caractérisation Structurale.....	137
<i>a- Diffraction des rayons X</i>	137
<i>b- Spectroscopie Infra-rouge</i>	138
3.5.4.3 Propriétés texturales.....	139
3.5.4.4 Analyse thermique différentielle.....	140
3.6 ELABORATION DE FILMS D'ALGINATE-HDL COMPOSITES.....	141
3.6.1 Généralité sur l'élaboration de films minces d'HDL.....	141
<i>a-Méthode par évaporation de solvant</i>	142
<i>b-Méthode de couche par couche</i>	143
<i>c- La croissance in situ sur le support</i>	144
3.6.2 Préparation des films d'alginate-HDL composites.....	145
3.6.3 Caractérisation physico-chimique.....	149
3.6.4 Caractérisation électrochimique.....	153
3.6.4.1 Propriétés de perméabilité des films HDL nanocomposites.....	156
3.6.4.2 Comportement électrochimique du Ni dans le feuillet HDL.....	158
3.7 CONCLUSION.....	160
3.8 REFERENCES.....	161
CONCLUSION GENERALE.....	164
ANNEXE.....	167

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : A. Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires et B. Diffractogramme des Rayons X d'une phase $Mg_2Al_3CO_3$	19
Figure 1.2 : Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration et de modification des phases HDL.....	23
Figure 1.3 : Micrographies MEB de la croissance <i>in situ</i> d'un film HDL NiAl de PAO/Al: (a) vue de dessus, (b) vue agrandie de (a), (c) point de vue section transversale et le profil de profondeur des spectres de dispersion d'énergie (EDS).....	29
Figure 1.4 : (a) Image SEM d'un film HDL ZnAl-La- /Al et la photographie d'angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface, (b) la courbe de polarisation.(vsSCE) du film HDL ZnAl La /Al en solution aqueuse NaCl à 3,5% à température ambiante pendant 30 min.....	30
Figure 1.5 : Représentation schématique du processus d'échange anionique par formation d'un sel insoluble.....	33
Figure 1.6 : Image MET d'une phase [ZnAl-DDS] délaminiée dans l'éthanol (à gauche) et le butanol (à droite).....	35
Figure 1.7 : Représentation schématique du procédé de reconstruction.....	37
Figure 1.8 : Distribution de la taille des particules pour une phase Mg_2Al-CO_3 préparée en utilisant (a) la méthode SNAS et (b) coprécipitation classique à pH constant.....	39
Figure 1.9 : Représentation schématique d'une synthèse par microémulsion inverses. Images TEM des phases obtenues en présence d'un copolymère.....	40
Figure 1.10 : Images de MEB des sphères d'HDL séchés par atomisation: (a) HDL-NiAl-Acétate, (b) HDL-NiAl-DDS (c) NiAl-Ac Calciné à 1000°C.....	41
Figure 1.11 : Micrographies MEB de phases HDL MgAl-DS préparées dans des conditions de cristallisation différentes: (a) 100 °C 18 h (b) 120 °C 18 h (c) 150°C 4 h et (d) 150 °C 8h	42
Figure 1.12 : Micrographies MEB montrant la croissance <i>in situ</i> d'un film mince HDL MgAl sur un substrat de polystyrène: (a) 1 h (b) 24 h (c) 48 h (d) 72 h (e) 120 h et (f) 168h.....	43
Figure 1.13 : Image TEM et SEM de composite à base d'HDL supportés sur a) des fibres de carbone, b) une zéolithe.....	44
Figure 1.14 : Images TEM des sphères creuses d'HDL obtenues a) par dépôt LbL à la surface	

de billes de PS sacrificielles, b) déposition de nanoparticules d'HDL à la surface de billes de carbone sacrificielles et c) image SEM d'une opale inverse d'HDL.....	45
Figure 2.1: Diagramme binaire d'un corps pur.....	58
Figure 2.2 : Illustration schématique des étapes du séchage supercritique.....	60
Figure 2.3 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL.....	64
Figure 2.4 : Diffractogrammes de RX des phases HDL précurseurs a) $MgAl-CO_3$, b) $CoAlCO_3$ et c) $NiAl-CO_3$	66
Figure 2.5 : Spectres Infrarouge des phases HDL précurseurs a) $MgAl-CO_3$, b) $CoAl-CO_3$ et c) $NiAl-CO_3$	68
Figure 2.6 : Isothermes d'adsorption des phases HDL précurseurs a) $MgAl-CO_3$, b) $CoAl-CO_3$ et c) $NiAl-CO_3$	69
Figure 2.7 : Images de microscopie électronique à balayage des phases HDL précurseurs a) $MgAl-CO_3$, b) $CoAl-CO_3$ et c) $NiAl-CO_3$	71
Figure 2.8 : Courbes thermogravimétriques des phases HDL précurseurs a) $MgAl-CO_3$, b) $CoAl-CO_3$ et c) $NiAl-CO_3$	72
Figure 2.9 : Evolution des diffractogrammes en fonction de la température pour les phases : a) Mg_2Al-CO_3 , b) Co_2Al-CO_3 et c) Ni_2Al-CO_3	74
Figure 2.10 : Photo de l'équipement de séchage supercritique utilisé.....	76
Figure 2.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X a) Mg_2Al-CO_{3SC} b) Ni_2Al-CO_{3SC} et c) Co_2Al-CO_{3SC}	78
Figure 2.12 : Spectres Infra-Rouge a) Mg_2Al-CO_{3SC} b) Ni_2Al-CO_{3SC} et c) Co_2Al-CO_{3SC}	79
Figure 2.13 : Clichés MEB et TEM des phases A) Mg_2Al-CO_{3SC} B) Ni_2Al-CO_{3SC} et C) Co_2Al-CO_{3SC}	80
Figure 2.14 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour les aérogel d'HDL.....	81
Figure 2.15 : Diagramme de diffraction des rayons X pour les phases aérogels a) Mg_2Al-Cl_{SC} et b) $Mg_2Al-DDS_{SC}$	83
Figure 2.16 : Spectres Infra-rouge a) Mg_2Al-Cl_{SC} et b) $Mg_2Al-DDS_{SC}$	84
Figure 2.17 : Images TEM des aérogels a) Mg_2Al-Cl_{SC} et b) $Mg_2Al-DDS_{SC}$	85
Figure 2.18 : Isothermes d'adsorption de la trypsine par la phase Mg_2Al-CO_3 coprécipitée à pH constant et sous forme d'aérogel.....	88
Figure 2.19 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons a) Mg_2Al-CO_{3SC} avant l'adsorption et b) Mg_2Al-CO_{3SC} après l'adsorption de la trypsine.....	90
Figure 2.20 : Les spectres Infra-rouge pour les échantillons : a) trypsine pur, b) Mg_2Al-CO_{3SC} avant l'adsorption et c) Mg_2Al-CO_{3SC} après l'adsorption de la trypsine.....	91

Figure 3.1 : Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques.....	96
Figure 3.2 : Image d'une coquille de l'huître <i>Pinctada margaritifera</i> et structure de la nacre (Photos : E. Lopez/MNHN/CNRS).....	97
Figure 3.3 : a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.....	100
Figure 3.4 : Schéma du mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium.....	102
Figure 3.5 : Réticulation de l'alginate, d'après. Le réticulant est, de gauche à droite: cations Ca^{2+} , épichlorohydrine, glutaraldéhyde et acide adipique dihydrazine.....	103
Figure 3.6 : Simulation par dynamique moléculaire de l'arrangement de quatre dodécamères d'alginate dans le domaine interlamellaire d'une phase HDL.....	105
Figure 3.7 : Représentation schématique du mécanisme de formation des nanostructures des phases HDL NiAl en présence d'alginate.....	106
Figure 3.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de A (a) MgAlCO_3 et (b) MgAl-Alginate et B (a) NiAlCO_3 et (b) NiAl-Alginate.....	109
Figure 3.9 : Représentation schématique d'une phase hybride HDL-alginate inspirée.....	111
Figure 3.10 : Spectres Infra-rouge de (a) l'Alginate, (b) MgAlAlg , (c) MgAlCO_3	112
Figure 3.11 : Spectres Infra-rouge (a) Alginate, (b) HDL NiAl-Alginate (c) HDL NiAlCO_3	113
Figure 3.12 : Coubes thermogravimétriques de MgAlCO_3 , du composé MgAl-Alginate et de l'Alginate pur.....	113
Figure 3.13 : Courbes thermogravimétriques de MgAlCO_3 , NiAl-Alginate et de l'Alginate.....	115
Figure 3.14 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration des nanocomposites AlginateCa@HDL et Alginate@HDL.....	116
Figure 3.15 : Microscopie électronique à balayage des billes d'Alginate de Calcium obtenues après séchage supercritique.....	119
Figure 3.16 : Spectres Infra-rouge a) de l'alginate de sodium, b) des billes alginate Ca^{2+} -étuve, c) des billes alginate Ca^{2+} Super Critique.....	120
Figure 3.17 : Analyses thermogravimétriques de a) de l'alginate de sodium, b) des billes alginate Ca^{2+} -étuve, c) des billes alginate Ca^{2+} Super Critique.....	122
Figure 3.18 : (A) : photos des billes de nanocomposite à base d'alginate avant le séchage Supercritique (a) nanocomposite AlginateCa@NiAl, (b) nanocomposite AlginateCa	

@MgAl, (c) nanocomposite AlginateCa@CoAl, (B) photos des billes de nanocomposité à base d'alginate après le séchage supercritique (a) nanocomposite AlginateCa@NiAl, (b) nanocomposite AlginateCa@MgAl, (c) nanocomposite AlginateCa@CoAl.....	123
Figure 3.19 : Clichés MEB des billes bionanocomposites a) AlginateCa@NiAl, b) AlginateCa@MgAl et c) AlginateCa@CoAl.....	125
Figure 3.20 : a) Cliché MEB, b) spectre EDX et cartographie EDX pour les éléments calcium (c), sodium (d), aluminium (e) et magnésium (f) du bionanocomposite AlginateCa@MgAl _{SC}	126
Figure 3.21 : Image de MET d'une coupe ultramicrotomique d'une bille AlginateCa ²⁺	127
Figure 3.22 : Diagrammes de diffraction des rayons X des billes nanocomposites Alginate@NiAl, Alginate@CoAl et Alginate@MgAl.....	128
Figure 3.23 : Spectres Infra-rouge des billes nanocomposites AlginateCa@NiAl, Alginate@CoAl et Alginate@MgAl.....	130
Figure 3.24 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour des billes nanocomposites AlginateCa@HDL.....	131
Figure 3.25: Courbes thermogravimétriques des billes nanocomposites.....	134
Figure 3.26 : (A) : photos des billes de nanocomposite à base d'alginate avant le séchage Supercritique (a) : nanocomposite Alginate@NiAl, (b) : nanocomposite Alginate@CoAl; (B) : photos des billes de nanocomposite à base d'alginate après le séchage supercritique (a) : nanocomposite Alginate@NiAl, (b) : nanocomposite Alginate@CoAl.....	135
Figure 3.27 : Clichés MEB des billes bionanocomposites à base de NiAl.....	136
Figure 3.28: MET d'une coupe ultramicrotomique d'une bille NiAl@Alginate.....	137
Figure 3.29: Diagrammes de diffraction des rayons X billes nanocomposites a) Alginate@NiAl et b) Alginate@CoAl.....	138
Figure 3.30 : Spectre Infra-rouge des billes nanocomposites a) Alginate@NiAl et b) Alginate@CoAl.....	139
Figure 3.31 : Isotherme des billes nanocomposites a) Alginate@NiAl et b) Alginate@CoAl.....	140
Figure 3.32 : Analyses thermogravimétriques des billes nanocomposites Alginate@NiAl et Alginate@CoAl.....	141
Figure 3.33: Les différentes méthodes de préparation des films contenant de l'argile par a) évaporation de solvant; b) spin-coating et c) couche par couche (LBL).....	143

Figure 3.34 : a) La formule chimique de APPP, b) Une représentation d'une feuille HDLMgAl le violet: octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$; vert: octaèdres $\text{Mg}(\text{OH})_6$ et c) Processus (APPP/HDL) _n UTFs.....	144
Figure 3.35 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration du film $\text{NiAlCO}_3/\text{ITO}$	146
Figure 3.36 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration du film $\text{NiAlAlg}/\text{ITO}$	147
Figure 3.37 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration du film $\text{Alg}+\text{NiAl}/\text{ITO}$	148
Figure 3.38 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration du film $\text{AlgCa}^{2+}/\text{ITO}/\text{NiAl}$	149
Figure 3.39 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration du film $\text{Alg}/\text{ITO}/\text{NiAl}$	150
Figure 3.40 : A) Diagramme de diffraction des rayons X, B) spectres Infra-rouge et C) courbe thermogravimétrique du film préparé par voie chimique $\text{AlgCa}/\text{ITO}/\text{NiAl}$	150
Figure 3.41 : Profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler (KLA TENCOR).....	151
Figure 3.42 : Clichés MEB des films A) Alg/ITO trempé et B) $\text{AlgCa}^{2+}/\text{ITO}/\text{NiAl}$ par voie chimique.....	152
Figure 3.43: Cellule électrochimique relié par des fils au potentiostat, (A) électrode de référence, (B) électrode auxiliaire et (C) électrode de travail (1cm^2).....	153
Figure 3.44 : Exemple d'une courbe de voltammétrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution, comportant les paramètres que l'on peut mesurer sur cette courbe, E_{p_a} et E_{p_c} , i_{p_a} et i_{p_c}	154
Figure 3.45 : Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage dans $1\text{mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans un tampon Tris $0,1\text{ M}$ ($\text{pH } 7$) ($5\text{-}300\text{ mV/s}$) avec des électrodes A) $\text{AlgCa}/\text{ITO}/\text{NiAl}$, B) $\text{Alg}/\text{ITO}/\text{NiAl}$, C) NiAl-Alg , D) NiAl-CO_3 . Encarts : Evolution de I_{p_a} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	156
Figure 3.46 : Voltammogrammes dans $1\text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans un tampon Tris $0,1\text{ M}$ ($\text{pH } 7$) ($v = 50\text{ mV/s}$) pour les électrodes modifiées avec $200\text{ }\mu\text{g}$ de A) Alg/ITO , B) $\text{Alg}+\text{NiAl}$. ($Q=1$)/ITO, C) $\text{Alg}+\text{NiAl}$ ($Q=4$)/ITO.....	158
Figure 3.47 : Voltammogrammes des deux électrodes A) $\text{NiAlCO}_3/\text{ITO}$ et B) $\text{NiAlAlg}/\text{ITO}$ dans une solution de NaOH ($0,1\text{ M}$) à $v = 50\text{ mV/s}$	159

Figure 3.48 : Voltammogramme des deux électrodes modifiées avec 200 μg de a) Alg+NiAl (Q =1)/ITO, b) Alg+NiAl (Q =4)/ITO dans une solution de NaOH (0,1 M) à $\nu = 50$ mV/s.....	159
Figure 3.49 : Voltammogrammes des deux électrodes préparées par voie chimique a) AlgCa/ITO/NiAl, b) Alg/ITO/NiAl dans une solution de NaOH (0,1 M) à $\nu = 50$ mV/s.....	160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.2 : Capacités d'échange anionique et densités de charge pour différentes phases HDL.....	32
Tableau 2.1 : température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants usuels.....	61
Tableau 2.2 : Les paramètres de maille des précurseurs.....	67
Tableau 2.3 : Paramètres BET des phases HDL coprécipitées.....	69
Tableau 2.4 : Composition chimique et propriétés des aérogels de HDL.....	78
Tableau 2.5 : Paramètres BET des aérogels d'HDL-CO ₃	81
Tableau 2.6 : Composition chimique et propriétés des aérogels d' HDL autre que carbonate.....	84
Tableau 2.7 : Equations des modèles de Langmuir et Freundlich.....	89
Tableau 2.8 : Paramètres de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la trypsine.....	89
Tableau 3.1: Quelques utilisations de l'alginate dans l'industrie.....	99
Tableau 3.2 : Structure des réticulants chimiques classiquement utilisés pour former des gels d'alginate.....	103
Tableau 3.3 : Paramètres de maille des différentes phases.....	110
Tableau 3.4: Pertes de masse des hybrides HDL-alginate.....	114
Tableau 3.5 : Pertes de masse de l'alginate pur.....	116
Tableau 3.7 : Pertes de masse de l'alginate et des billes en fonction de la température.....	121
Tableau 3.8 : Les paramètres de maille des phases HDL au sein des billes nanocomposites.....	129
Tableau 3.9 : Bandes de vibrations des billes nanocomposites.....	130
Tableau 3.10 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des billes nanocomposites Alginate@HDL.....	132
Tableau 3.11 : Principaux phénomènes observables au cours de la décomposition thermique des billes nanocomposites déterminés par ATG.....	133
Tableau 3.12 : Les paramètres linéaires des billes nanocomposites Alginate@HDL.....	138
Tableau 3.13 : Surface spécifique et volume poreux des billes nanocomposites Alginate@HDL.....	138
Tableau 3.14 : Principales pertes de masse observée de la décomposition thermique des billes nanocomposites Alginate@HDL déterminés par ATG.....	141

Tableau 3.15 : Principaux phénomènes observables au cours de la décomposition thermique des billes nanocomposites déterminés par Analyse thermogravimétrique.....	151
Tableau 3.16 : Epaisseur des films déposés sur ITO.....	152
Tableau 3.17 : Paramètres électrochimiques des électrodes modifiées.....	157

INTRODUCTION GENERALE

Face à la demande croissante en matériaux performants, l'une des possibilités en science des matériaux est de s'inspirer des biominéraux qui présentent souvent des propriétés remarquables, comme c'est par exemple le cas pour les squelettes poreux siliceux des diatomées ou encore pour la nacre, formée par l'association de nanoparticules inorganiques et d'un biopolymère.

Aussi, de nombreuses études visent à accéder par une approche dite bio-inspirée à des matériaux comparables que ce soit en termes de nanostructuration ou encore de compositions chimiques.

Dans ce travail, notre intérêt s'est porté sur des matrices inorganiques de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). Les HDL peuvent être décrits des empilements de feuillet de type brucitique.

Ces matrices possèdent des propriétés intéressantes telles qu'une composition variable et une grande capacité d'échange anionique. Ce sont également des composés mésoporeux dont la morphologie est modulable en fonction des procédés de synthèse.

Grâce à ces différentes propriétés, les HDL suscitent un grand intérêt dans des domaines d'application variés comme la catalyse, en tant que charge dans les polymères ou encore pour l'élaboration de capteurs et de biocapteurs.

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique des connaissances sur les HDL. En premier lieu, une présentation générale des HDL est faite avant de passer à une description plus détaillée des différents procédés de synthèse couramment utilisés afin d'élaborer ces matériaux, en focalisant sur les avancées les plus récentes dans le contrôle de la taille des particules et l'obtention de matériaux HDL nanostructurés grâce à diverses procédés de séchage, la synthèse en présence d'additifs organiques, l'utilisation de supports variés, ou encore des synthèses en présence de gabarits sacrificiels. Enfin, les différents

domaines d'applications majeurs sont passés en revue en particulier la catalyse, les matériaux nanocomposites, les conducteurs protoniques, les précurseurs de matériaux magnétiques, la restauration environnementale et leur rôle en tant que matrices hôtes pour diverses biomolécules.

Le deuxième chapitre porte sur l'élaboration d'aérogels d'HDL. Dans une première partie, nous décrivons le principe général de synthèse des aérogels et le séchage supercritique. La deuxième partie concerne la préparation de phases HDL de référence ainsi que leur caractérisation d'un point de vue structural et morphologique. Enfin la possibilité d'obtention des aérogels d'HDL par séchage en CO₂ supercritique est décrite ainsi que la caractérisation des composés obtenus. Afin de tester les performances des aérogels ainsi préparés, les propriétés d'adsorption de l'aérogel vis-à-vis de la trypsine sont présentées.

Le troisième et dernier chapitre, quant à lui, est consacré aux travaux menés sur la préparation et les propriétés de phases hybrides intercalées par l'alginate ainsi que la possibilité de confiner la coprécipitation des phases HDL au sein de billes d'alginate afin d'accéder à des nanocomposites HDL/alginate nanostructurés. Des composés associant des matrices de type HDL et des biopolymères tels que l'alginate ont déjà été décrites dans la littérature pour l'obtention

- de matériaux hybrides dans lesquels l'alginate est intercalé au sein de la matrice lamellaire et qui sont particulièrement intéressants pour des applications en détection,
- mais aussi des bionanocomposites dans lesquels des particules d'HDL sont dispersées dans le biopolymère, l'application visée ici est principalement le relargage contrôlé de principes actifs.
- enfin la présence d'alginate lors de la synthèse inorganique permet également de contrôler la forme et la croissance des particules d'HDL.

Notre approche vise elle, à utiliser le biopolymère à la fois comme support de coprécipitation des HDL ainsi que comme matrice polymère. Les caractérisations structurales et morphologiques sont présentées. Une dernière partie est dédiée à l'élaboration de films d'alginate-HDL composites par différentes approches et à la comparaison du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique.

CHAPITRE I

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

1.1 INTRODUCTION SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels également dénommés composés de type hydrotalcite ou encore argiles anioniques. Ces composés lamellaires sont caractérisés par une structure bidimensionnelle formée par un empilement de feuillets de type brucitique dans lesquels une partie des cations métalliques divalents sont remplacés par des cations trivalents. La charge positive ainsi générée est contre balancée par la présence d'anions hydratés dans le domaine interlamellaire. Ils sont représentés par la formule générale : $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}] \cdot mH_2O$. Dans la suite de ce document, nous utiliserons la notation simplifiée $M^{II}M^{III}-A$.

Dans chaque feuillet, la cohésion des atomes est assurée par des liaisons relativement fortes de type iono-covalentes alors que les interactions entre les plans des feuillets sont plus faibles, de type Van der Waals ou liaisons hydrogène. Aussi, les anions interlamellaires peuvent être facilement échangeables, conférant alors aux matrices HDL des propriétés d'échangeurs anioniques intéressantes pour de nombreuses applications.

Il est possible de faire varier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. En effet, les multiples combinaisons entre les métaux constitutifs des feuillets et les espèces interlamellaires, permettent une large versatilité de composition et d'envisager de nombreuses applications ^[1] dans des domaines variés.

Les argiles anionique ou HDL existant à l'état naturel mais sont beaucoup plus rares que les argiles cationique ^[2, 3, 4].

La formule chimique de l'hydrotalcite $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$ ($MgAl-CO_3$) a été déterminée il y a presque 100 ans et sa structure cristalline a été résolue dans les années 1960^[5,6,7]. Un des intérêts majeur de ces matériaux est qu'ils sont facilement synthétisés pures en laboratoire.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'exposer les principaux modes de synthèse de cette famille de matériaux en focalisant plus particulièrement sur les résultats les plus récents^[8].

1.2 STRUCTURE

1.2.1 Description

La structure des feuillets d'HDL est basée sur celle de la brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, qui se compose de cation Mg^{+2} octaédrique entourés par des groupements hydroxyle OH^- . Ces unités octaédriques accolées par les arêtes forment des couches infinies, avec des liaisons O-H perpendiculaires au plan des couches^[9]. Dans les phases HDL, des cations trivalents M^{III} substituent une partie des cations M^{II} dans les couches brucitiques induisant ainsi la formation de feuillets chargés positivement, des anions hydratés sont situés dans le domaine interlamellaire. Dans la plupart des phases HDL, les cations sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques. Généralement dans ces phases, en partie du fait de la présence des molécules d'eau, l'espace interlamellaire est fortement désordonné. La structure tridimensionnelle ainsi formée est illustrée sur la Figure 1.1A.

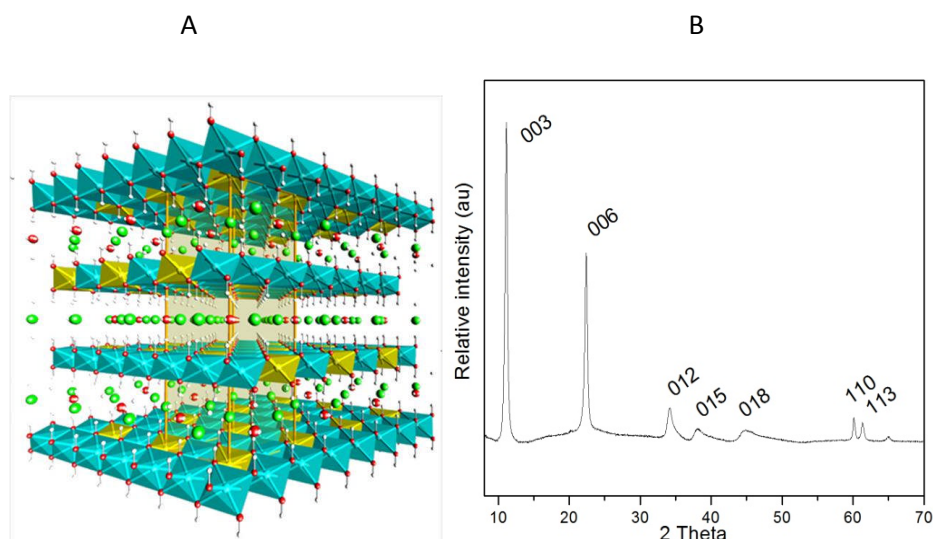


Figure 1.1 : A. Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires et B. Diffractogramme des RX d'une phase $\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{CO}_3$.

Généralement, les hydroxydes métalliques de type brucitique présente cette structure ^[10, 11] qui se traduit par une symétrie hexagonale et des empilements des feuillets suivant différents polytypes. L'hydrotalcite naturelle, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans un système rhomboédrique, dans un groupe d'espace $\bar{R}3m$. Généralement, les HDL synthétiques cristallisent également en symétrie rhomboédrique ou hexagonale et sont souvent décrit par analogie à l'hydrotalcite naturelle dans une maille hexagonale de paramètre a et c , avec a correspondant à la périodicité dans le plan du feuillet et c la périodicité d'empilement. Aussi, le paramètre c correspond à un nombre entier de fois la distance réticulaire d entre deux feuillets hydroxylés. En ce qui concerne le paramètre a , il correspond à la distance entre les cations métalliques voisins au sein d'un même feuillet et $a=2d_{110}$.

Les forces faibles entre les couches de brucite ont été attribuées à des contributions de forces de dispersion et de liaison hydrogène ^[10, 12, 13]. Dans le cas des HDL, la cohésion de la structure est due d'une part, au réseau de liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles des feuillets, les molécules d'eau et les anions interlamellaires, et d'autre part à la présence d'interactions électrostatiques entre les feuillets HDL et les anions interlamellaires.

L'existence de ces liaisons faibles entre les feuillets induit la possibilité de décrire différentes séquences d'empilement des feuillets hydroxydes décrit comme des polytypes.

Bookin et Drits ^[14] ont proposé une classification des polytypes possibles pour l'hydrotalcite, en symbolisant les sites cristallographiques des groupes OH par les lettres A, B, C. Le polytype 3R (AB-BC-CA-AB) de symétrie rhomboédrique est le plus fréquemment observé pour des phases HDL synthétiques et alors c correspond à $3 \cdot d_{003}$.

Les valeurs du paramètre a dépendent de la nature et du rayon ionique des cations intralamellaires, ainsi que du taux de substitution au sein du feuillet. Parallèlement, le paramètre c est corrélé à la nature, l'orientation, la charge et le taux d'hydratation des anions de compensation.

La figure 1.1B représente un diagramme caractéristique d'une phase HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ synthétique entre 2° et 70° , avec une dizaine de raies observables dans le cas d'une cristallinité moyenne. Ce diagramme peut être décrit selon trois régions distinctes :

- une région à bas θ , contenant les réflexions basales 00l
- une région intermédiaire ($30^\circ < \theta < 50^\circ$) contenant les réflexions h0l et 0kl liées en particulier au polytype
- une région aux grands angles ($\theta > 50^\circ$) contenant les réflexions 110 et 113 liées à la structure interne des feuillets.

1.2.2 Composition chimique des HDL

Dans les phases HDL, la nature et les proportions de cations di et trivalents ainsi que la nature des anions interfeuillets sont modulables dans une gamme très importante, ce qui donne accès à une multitude de possibilité de composition avec toujours pour formule générale $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{An}]^{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, où $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ca}, \text{Cd}$, etc... et $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{In}$, etc.... De nombreux travaux décrivent la formation d'HDL avec diverses combinaisons $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ainsi que l'obtention de phases avec des associations ternaires et quaternaires impliquant plusieurs cations M^{II} et/ou M^{III} [15].

Il a été établi que la différence entre les rayons ioniques des cations métalliques impliqués (M^{II} et M^{III}) [4, 16], ainsi que les produits de solubilité des espèces $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ [17], jouaient un rôle primordiale dans la définition de la nature des cations pouvant induire la formation de phases HDL. Récemment, des ions de terres rares tels qu' Eu^{3+} et Tb^{3+} , qui tendent à adopter un nombre de coordination supérieur à six, ont été incorporés dans les couches HDL [18, 19, 20].

De nombreuses études ont montré que les phases HDL pures [2, 4, 7, 8] peuvent se former dans la gamme stœchiométrique $0,20 < x < 0,40$, correspondant à un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ compris entre 2-4. Pour des valeurs de $x > 0,33$, la présence de liaisons $\text{M}^{\text{III}}\text{-O-M}^{\text{III}}$ est inévitable, ce

qui est énergétiquement défavorable en raison de la forte répulsion entre les cations trivalents adjacentes ^[21, 22]. Soulignons que pour certaines compositions, seules des phases avec une valeur fixe de $x = 0,33$ existent, indépendamment du rapport M^{II}/M^{III} dans la solution de précurseur. C'est le cas par exemple pour les phases Zn_2Cr et Cu_2Cr .

Le domaine interlamellaire est constitué d'anions qui jouent le rôle de compensateur de charges ainsi que de molécules d'eau. Généralement, cette région est décrite comme désordonnée. En effet, les interactions entre les différentes espèces constituant le domaine interlamellaire sont des liaisons faibles, de type électrostatique, liaison hydrogène ou de Van der Waals qui favorisent la mobilité des espèces intercalées.

1.3 METHODE DE SYNTHÈSE ET POST TRAITEMENT

1.3.1 Synthèse

À la différence des argiles cationiques, les HDL sont aisément préparés en laboratoire par chimie douce ^[3, 23, 24]. Les premières synthèses d'HDL ont commencé dans les années 1930 avec les travaux de Feitknecht ^[25, 26], qui a précipité une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base. Gastuche (1967) ^[27, 28] poursuivit en utilisant des solutions plus concentrées et en éliminant les électrolytes résiduels par dialyse.

Puis d'autres chercheurs ont examiné les méthodes de synthèse de ces matériaux. On peut citer par exemple Brindley et coll. ^[29], Taylor et coll. ^[30] et en particulier Miyata (1975) ^[31] qui a amélioré l'homogénéité des produits en effectuant la coprécipitation à pH constant.

Depuis, de nombreux travaux ont porté sur le développement et l'étude de différentes méthodes afin d'élaborer et de modifier des phases HDL. Les principales sont représentées schématiquement sur la figure 1.2. Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons de détailler certaines d'entre elles ainsi que les résultats les plus récents obtenus sur le contrôle de la morphologie des phases HDL.

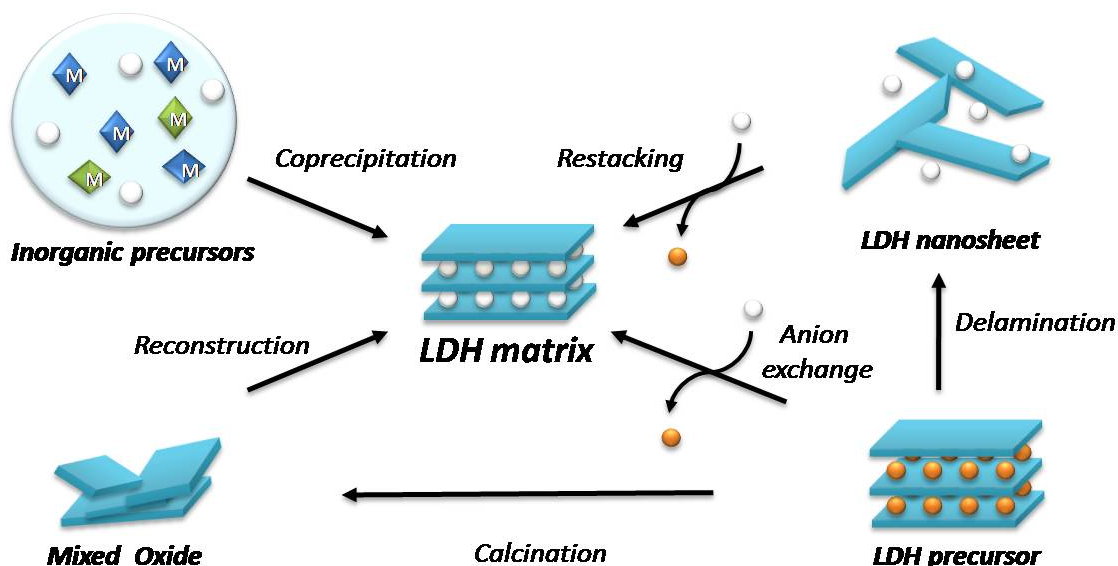


Figure 1.2 : Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration et de modification des phases HDL.

1.3.1.1 Coprécipitation

La méthode de coprécipitation est largement utilisée pour la synthèse directe des HDL contenant différents types des cations et d'anions intercalaires ^[32] et des stœchiométries variées. De plus, cette méthode est facilement transposable pour produire de grandes quantités d'HDL dans un procédé industriel. Cette voie de synthèse est également appropriée pour intercaler directement au cours de la formation de la matrice inorganique des anions organiques.

Un état de sursaturation est nécessaire pour assurer la précipitation simultanée de deux ou plusieurs cations au sein d'une même structure. Cela peut être en partie mis en œuvre en contrôlant le pH de la solution. En effet, la coprécipitation doit être effectuée à une valeur de pH proche de celle à laquelle l'hydroxyde le plus soluble est précipité ^[2]. Dans cette méthode, il est possible afin de moduler la nature de la phase HDL formée de jouer sur de nombreux paramètres, tels que la valeur du pH, les concentrations en réactifs, le degré de sursaturation, les méthodes d'addition, la température, le temps de réaction, le mûrissement...

Deux méthodes de coprécipitation principales sont couramment employées : la coprécipitation à pH constant et celle à pH variable. Du fait de la forte affinité des HDL pour les anions carbonate, les réactions de coprécipitation sont généralement réalisées sous N_2 afin d'éviter toute contamination par les anions CO_3^{2-} , résultant de la dissolution du CO_2 de l'atmosphère.

1.3.1.2 Précipitation à pH constant

Dans ce procédé, la valeur du pH du système réactionnel est maintenue constante tout au long de la réaction, ce qui conduit à la coprécipitation des ions métalliques présents en solution à faible sursaturation.

En général, lorsque plusieurs ions métalliques coexistent en solution, la valeur du pH de coprécipitation est différent des valeurs de pH nécessaires pour la précipitation de chaque ion métallique considéré individuellement. Ainsi, la valeur du pH pour préparer un HDL MgAl-OH est compris entre 7,7 à 8,5 ^[32], alors qu'elle est de 9,5 et 4,0-4,5 respectivement pour $Mg(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ ^[2].

Des HDL à base de nombreux cations métalliques (divalents, trivalents voire tétravalents) en combinaison binaire ternaire voire quaternaire avec une cristallinité relativement élevée sont accessible par ce procédé.

L'anion à intercaler doit être présent en excès dans le milieu réactionnel afin d'être intercalé. En fonction de son affinité avec les phases HDL, cet excès devra être plus ou moins important. Des solutions de chlorures ou nitrates métalliques sont alors couramment utilisés comme précurseurs en raison de la faible affinité des HDL pour les ions chlorure et nitrate.

1.3.1.3 La précipitation à pH variable

Le procédé à pH variable implique l'addition d'un mélange de solutions de sels M^{II}/M^{III} à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler sous agitation vigoureuse. Cela

conduit à une variation continue de la valeur pH de la solution au cours de la précipitation, qui est suivie d'une étape de mûrissement. Cette méthode donne généralement des produits assez peu cristallisés, en raison du grand nombre de germes formés à forte sursaturation.

De plus, la présence simultanée d'hydroxydes simples métalliques est courante par ce procédé, ce qui induit généralement la formation d'une phase HDL ayant un rapport M^{II}/M^{III} différent de celui utilisé dans la solution de précurseurs.

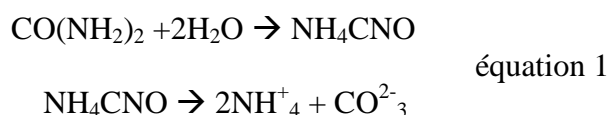
En utilisant cette méthode, des HDL de compositions variées MgAl-, NiAl-, CoMnAl-, CoMnMgAl- et NiCrAl-CO₃ contenant des anions interlamellaires CO₃²⁻, OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ [33], ou encore W₇O₂₄⁶⁻ [34] et (Cu, Zn) Al-CO₃/SO₄⁻ [35] ont été préparés.

Des HDL MFe^{II}Fe^{III} (M = Mg, Co et Ni) contenant à la fois des cations Fe^{II} et Fe^{III} [36,37,38] et des HDL MgFe^{III} intercalés avec du [Fe(CN)₆]³⁻ ont également été élaborés par cette méthode [39].

Des anions organiques, y compris le caprate [40], des anti-inflammatoires [41], et l'acide L-aspartique [42] ont également été incorporées dans l'espace interfoliaires des HDL par coprécipitation à pH variable.

1.3.1.4 Méthode par hydrolyse de l'urée

L'urée est une base de Brønsted ($pK_b = 13,8$) très faible qui peut être utilisée comme réactif pour la précipitation de solutions de sels métalliques [43]. L'hydrolyse de l'urée (équation 1) conduit à une solution de pH ≈ 9 , en fonction de la température de thermolyse utilisée.



La réaction est initiée à des températures supérieures à 70°C. La précipitation en présence d'urée est dite « homogène », c'est-à-dire contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée.

Aussi, de nombreux hydroxydes métalliques ont été précipités en utilisant la thermolyse de l'urée et cette méthode a été étendue à la formation de phases HDL.

Ce procédé reposant sur la réaction d'hydrolyse de l'urée est approprié pour la préparation de phases HDL-MgAl avec une densité de charge élevée ^[44]. Si le $M^{II}(OH)_2$ est plus insoluble que $Mg(OH)_2$, alors l'obtention d'HDL ayant une composition proche de celle présente dans les solutions de précurseurs de départ est plus favorable, c'est le cas par exemple pour des phases HDL-ZnAl et NiAl.

Cette méthode conduit à l'élaboration d'une phase HDL très bien cristallisée avec des particules de taille relativement grande (microns) de forme hexagonale bien définie, en raison de conditions de sursaturation faible pendant la précipitation ^[45].

En effet, l'utilisation d'une base retard telle que l'urée permet contrairement à la coprécipitation à pH constant ou variable de séparer les étapes de nucléation et de croissance cristalline. Une période prolongée de mûrissement et la diminution de la concentration totale en sels métalliques permet d'obtenir des HDL-MgAlCO₃ avec une cristallinité élevée ^[46]. La taille des particules peut également être contrôlée en changeant la température de réaction qui affecte le taux d'hydrolyse de l'urée. La vitesse de décomposition de l'urée peut être contrôlée en ajustant la température de réaction, de sorte à ce que le système de réaction soit dans un état de sursaturation faible et de nucléation lente, et que la plupart des réactifs soient consommés dans la croissance des grains, plutôt que dans la formation de nouveaux germes.

Soulignons que les particules les plus grandes sont formées à des températures plus faibles à cause de la diminution du taux de nucléation ^[47].

La méthode par hydrolyse de l'urée apparaît cependant moins versatile que la coprecipitation en présence d'une base forte, en termes de composition de phases HDL accessibles. Par exemple, des HDL contenant du Cu^{II} ou du Cr^{III} ne peuvent être préparées par cette méthode. Alors que dans le cas d'une phase NiFe-, il est nécessaire d'utiliser dans le

milieu réactionnel du citrate jouant le rôle d'agent complexant pour permettre la formation d'une phase HDL pure et bien cristallisée ^[48].

Par ailleurs, les HDL synthétisés par ce procédé, contiennent généralement des ions carbonate qu'il est difficile d'échanger. Il convient toutefois de souligner que récemment il a été montré qu'en contrôlant les paramètres de synthèse, il est possible d'avoir d'autres anions interlamellaires ^[49].

1.3.1.5 Méthodes sol-gel/polyol

L'approche sol gel pour la préparation de phases HDL a également été explorée. Les études ont porté dans un premier temps sur des systèmes à base de Mg et d'Al en utilisant de l'éthoxyde de magnésium et différentes sources d'aluminium (tri sec butoxyde d'aluminium, acétyl acétonate d'aluminium...) en tant que précurseurs. Les phases HDL ainsi préparées possèdent des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues pour des phases préparées dans l'eau ($150 \text{ m}^2/\text{g}$) ^[50]. Cette méthode a ensuite été étendue à d'autres compositions (NiAl, MgCr, NiCr...) ^[51].

La méthode polyol ^[52, 53] est une autre alternative pour l'élaboration de phases HDL. Elle consiste à hydrolyser à chaud, des acétates de métaux divalents et trivalents dispersés dans un polyol liquide tel que l'éthylène glycol ^[54]. Ainsi des phases HDL pures intercalées par des anions acétate sont facilement préparées sans nécessiter le contrôle du pH, l'ajout de soude ou encore une atmosphère contrôlée. Cette synthèse en milieu organique permet d'accéder à des matériaux et des oxydes dérivés possédant des surfaces spécifiques de 20 % à 40 % supérieures à celles des phases obtenues par coprécipitation à pH contrôlé dans l'eau.

1.3.1.6 Hydrolyse d'oxyde/hydroxydes

La méthode sel-oxyde encore appelée hydrolyse induite peut être employée dans la préparation de différents HDL ZnCr-Cl, ZnAl-Cl/CuCr-Cl ^[55, 56], MgAl ^[20, 4], NiAl et NiFe ^[57].

Dans ce cas-là, des métaux, des oxydes ou hydroxydes métalliques insolubles sont utilisés comme précurseurs inorganiques. Par exemple, lorsqu'un oxyde tel que ZnO, NiO ou encore CuO est mis en contact lentement avec une solution acide contenant des cations métalliques trivalents (AlCl_3 ou CrCl_3), la phase oxyde est progressivement dissoute, permettant la précipitation d'une phase HDL pure. La présence de l'oxyde /hydroxyde en solution a un effet tampon :



Soulignons que des monocristaux d'HDL $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés par un processus hydrothermal à partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, et du CaCO_3 en tant que précurseurs ^[58].

L'hydrolyse à partir de précurseurs insoluble apparaît également comme une méthode de synthèse efficace pour contrôler la nature de l'anion interlamellaire, puisque aucun autre contre-anion n'est présent en solution.

Plus récemment, ce processus a été adapté à la formation *in-situ* de films fins d'HDL à la surface d'un support contenant l'un des précurseurs insolubles ^[59]. Dans ce procédé de croissance *in-situ*, le substrat sert non seulement de support pour fixer les particules d'HDL, mais il est également directement impliqué dans la réaction en tant que précurseur. Le film HDL résultant est lié au substrat par une liaison chimique solide.

En 1983, Mok et al. ^[60] ont synthétisé une phase HDL NiAl par synthèse *in situ* à la surface d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en présence d'urée ou d'ammoniac comme agent précipitant. Clause et al. ^[61, 62] ont également préparés des HDL CoAl, NiAl, ou ZnAl sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ via la régulation du pH par l'ammoniac. Schaper et al. ^[63] ont étendu cette stratégie, à la surface des pores d'un support d' Al_2O_3 .

Parallèlement, la croissance *in-situ* de films d'HDL peut être réalisée sur diverses surfaces modifiées par de l'aluminium anodisé. Chen et al. ^[64] ont montré que la matrice

d'aluminium anodisé était à la fois le substrat et la source d' aluminium dans la préparation d'un film HDL NiAlCO_3 fortement orienté avec les plans (001) perpendiculaire au substrat HDL (Figure 1.3).

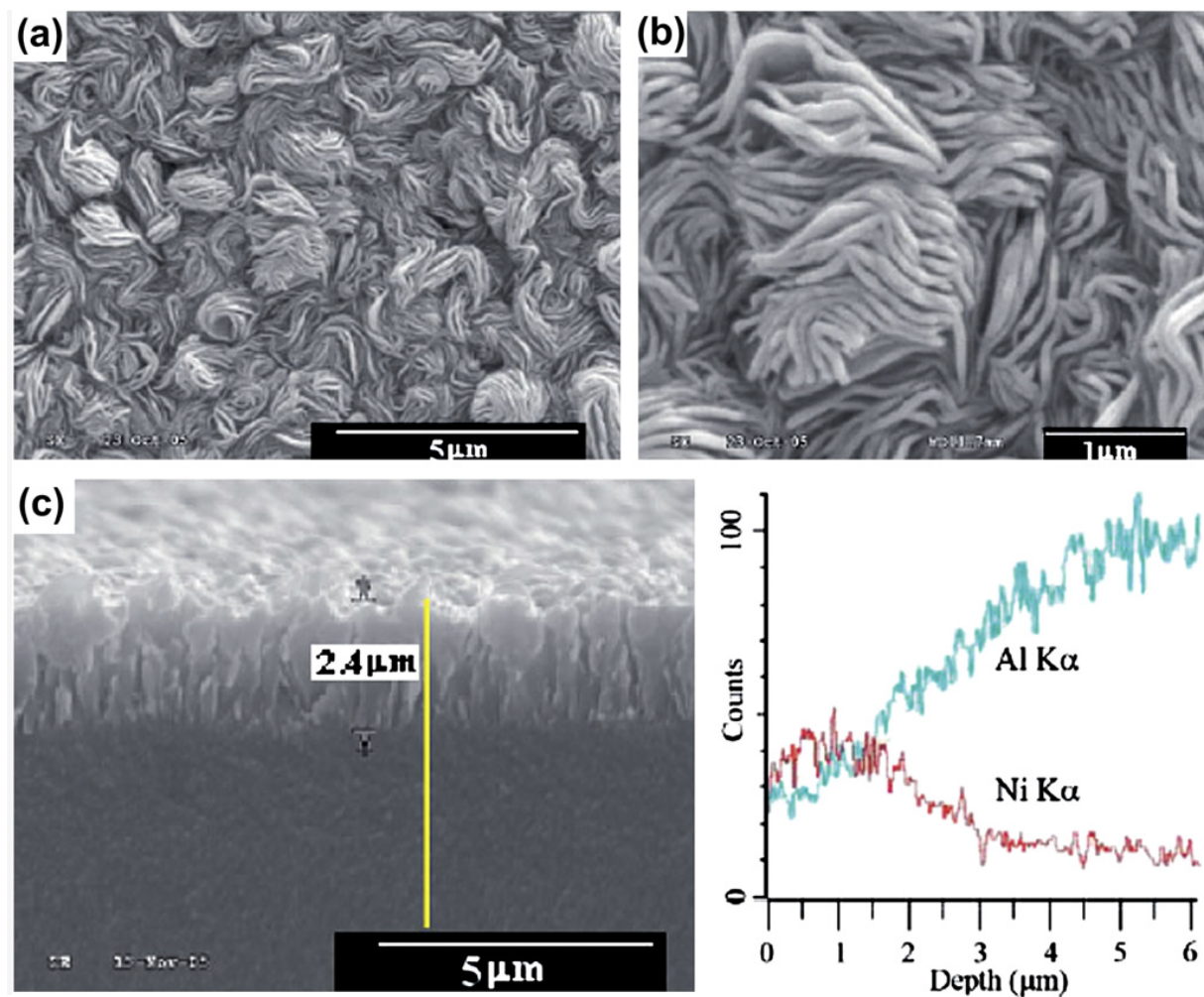


Figure 1.3 : Micrographies MEB de la croissance *in situ* d'un film HDL NiAl de PAO/Al: (a) vue de dessus, (b) vue agrandie de (a), (c) point de vue section transversale et le profil de profondeur des spectres de dispersion d'énergie (EDS) ^[64].

Zhang et al. ^[65] ont préparé un film de ZnAl-NO_3 HDL sur le même type de substrat PAO (porous anodic alumina) /Al. Des anions Laurate (La) peuvent être intercalés dans l'espace interfoliaire induisant des propriétés super hydrophobes au film formé (Figure 1.4).

Une autre étude a consisté à déposer une fine couche d'alumine à la surface d'un légume utilisé comme biotemplate tridimensionnel ^[66], ce afin d'induire ensuite la formation d'une phase HDL ZnAl nanostructurée par simple hydrolyse en présence de nitrate de zinc et de NH_4NO_3 .

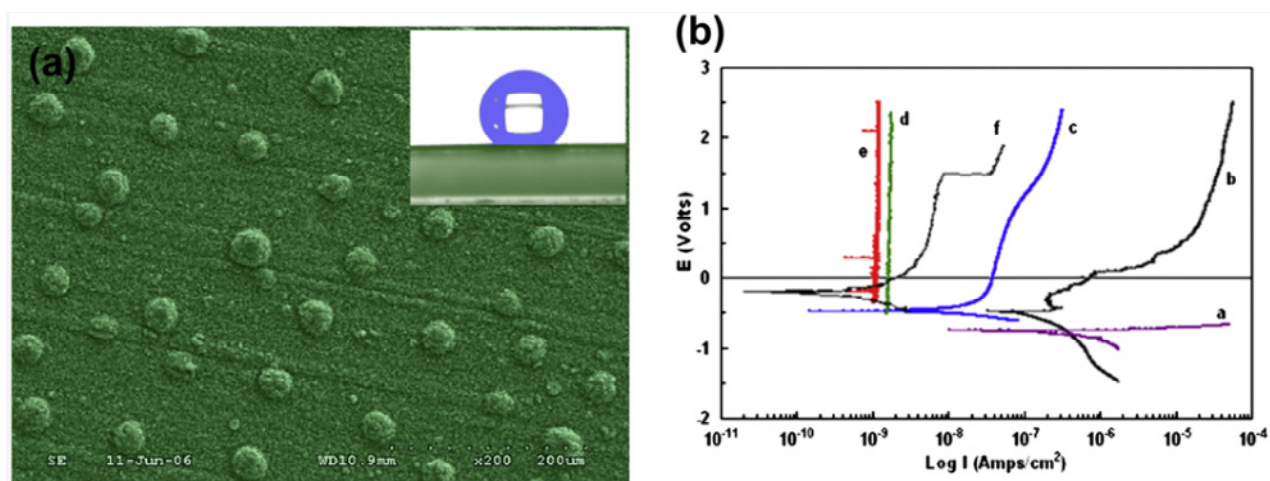


Figure 1.4 : (a) Image SEM d'un film HDL ZnAl-La- /Al et la photographie d'angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la surface, (b) la courbe de polarisation (vs SCE) du film HDL ZnAl La /Al en solution aqueuse NaCl à 3,5% à température ambiante pendant 30 min ^[65].

1.3.2 Modification

1.3.2.1 Procédé d'échange anionique

Le procédé d'échange anionique est basé sur les propriétés des anions interfeuillet ^[67]. Cette méthode est particulièrement utile lorsque la méthode de coprécipitation n'est pas applicable pour accéder à une phase intercalée par des anions spécifiques. C'est le cas par exemple lorsque l'anion à intercaler est instable, insoluble ou encore complexant.

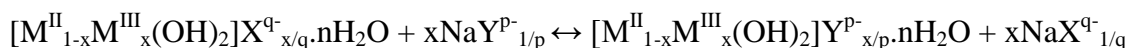
D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dans les HDL dépend principalement des interactions électrostatiques entre les feuillet et les anions échangeables. L'énergie libre associée aux changements d'hydratation peut également jouer un rôle ^[68].

Les anions avec des charges négatives plus élevées ont tendance à échanger et à remplacer dans l'espace interfoliaire ceux dont le niveau de charge est inférieur. Pour les anions inorganiques, l'affinité avec la matrice HDL est la suivant :



Par conséquent, les phases HDL intercalées par des ions NO_3^- ou Cl^- sont généralement utilisés comme précurseurs pour les réactions d'échange anionique [69]. Un grand nombre d'anions organiques et inorganiques ont été incorporés par réaction d'échange, telles que des carboxylates [61], des tensioactifs anioniques [70], des phosphonates [71], des dérivés de β -cyclodextrine [72], des espèces actives pharmaceutiques [73], des molécules nucléosidiques, ADN [74], des acides aminés [75], des colorants anioniques [76], des complexes d'ions métalliques [77], des dérivés polyoxirane [78] et des polymères [79].

Le processus d'échange d'ions peut être schématisé par la réaction suivante:



Le précurseur HDL contient généralement des anions intercalés monovalents ($\text{A} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , ClO_4^-) qui ont une faible interaction électrostatique avec les feuillets.

Dans une phase HDL de type $(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{A}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O})$, la quantité d'anions est définie par le taux de métaux trivalents dans la structure c'est-à-dire x . Ainsi, la capacité d'échange anionique peut être définie pour un anion monovalent comme :

$$\text{c.e.a.} = x \cdot 10^5 / \text{M. (meq/100g)}$$

avec M: masse molaire de l'HDL

A titre d'exemple, des valeurs de capacité d'échange anionique pour différentes matrices HDL ont été regroupés dans le tableau 1.2

Table 1.2 : Capacités d'échange anionique et densités de charge pour différentes phases HDL.

$[M^{II}-M^{III}]$	x	Masse Molaire	CEA (cmol/kg)	a (nm)	Densité de charge (charge/nm ²)	Surface spécifique équivalente (nm ² /charge)
[Mg-Al-Cl]	0,20	77,92	256,7	0,3060	2,47	0,405
	0,25	79,83	313,2	0,3054	3,09	0,323
	0,33	82,88	398,2	0,3042	4,29	0,236
[Zn-Al-Cl]	0,20	110,8	180,5	0,309	2,49	0,401
	0,25	110,65	225,9	0,308	3,13	0,319
	0,33	110,41	298,9	0,307	4,16	0,240
[Mg-Al-CO ₃]	0,33	81,08	407,0	0,3042	4,24	0,236
[Mg-Al-NO ₃]	0,33	91,64	360,1	0,3042	4,24	0,236
[Li-Al-Cl]	0,33	78,12	422,4	0,3070	4,16	0,240

Il a été vérifié que les processus d'échange anionique sont liés aux facteurs suivants :

- (1) la charge et le rayon ionique des anions à intercaler.
- (2) la nature du solvant. En effet, un choix approprié de solvant favorise l'échange de certains anions et le gonflement de la phase HDL ^[80].
- (3) La valeur du pH de la solution. Celle-ci doit généralement être supérieure à 4, afin d'éviter la dissolution de la structure HDL. Par contre, une valeur de pH faible favorise la libération d'anions de type acides faibles conjugués et l'incorporation d'anions moins basiques ^[81].
- (4) Dans certains cas, la composition chimique de la couche HDL peut affecter le processus d'échange d'anions.
- (5) En général, des températures plus élevées sont en faveur de l'échange anionique ^[82].

L'arrangement des anions organiques dans le domaine interlamellaire dépend fortement de la surface disponible pour chaque anion ^[9]. Dans certains cas, l'intercalation sélective d'isomères ^[7], a été observée au cours du processus d'échange anionique. Un effet de stade a également été mis en évidence lors de réactions d'échange anionique avec des anions organiques, correspondant à l'intercalation de l'anion entrant uniquement au sein d'un domaine interlamellaire sur deux ^[83]. Une ségrégation de phase au cours de l'intercalation

d'anions de l'hexacyanoferrate (III) dans le système HDL-chlorure ^[84] a également été observée lors du processus d'échange anionique.

Afin de réaliser des réactions d'échange, Crepaldi et al.^[85] ont décrit un procédé élégant de remplacement à partir de phases HDL intercalées par un tensioactif chargé négativement et mis en présence d'une solution de chloroforme contenant l'anion à intercaler et un tensioactif chargé positivement. Le principe de l'échange est basé sur la formation d'un sel entre l'agent tensioactif anionique et un tensioactif cationique. Ce sel étant insoluble dans l'eau, il favorise l'intercalation de l'anion désiré comme illustré sur la figure 1.5.

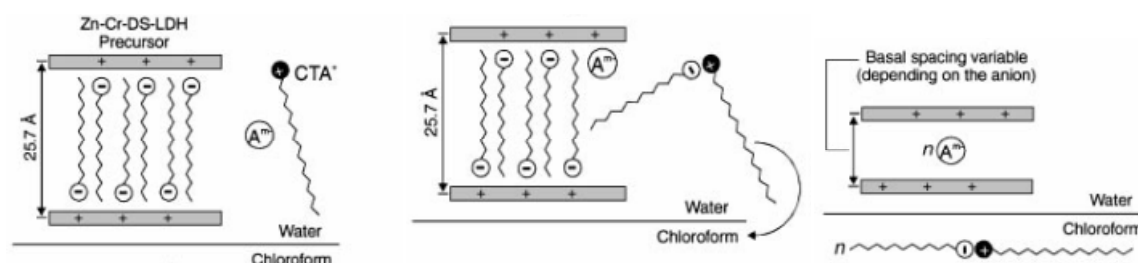


Figure 1.5 : Représentation schématique du processus d'échange anionique par formation d'un sel insoluble ^[85].

Ainsi à partir d'une phase HDL intercalée par le dodécylsulfate, il a été possible d'intercaler différents anions (chlorure, carbonate, téréphthalate, cholate et une -phthalocyanine au Cu sulfonate) en 30 minutes avec une efficacité supérieure à 98,5%.

1.3.2.2 Méthode de Pré-pontage

La méthode de pré-pontage (également connu sous le nom de méthode de pré-intercalation ou procédé d'assemblage secondaire) est un moyen efficace pour préparer des HDL intercalés avec des anions volumineux ou présentant une faible densité de charge ^[86].

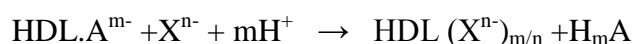
Cette méthode consiste en la pré-insertion de petites molécules anioniques invitées afin d'élargir l'espace intercalaire. Les anions désirés peuvent ensuite être intercalés dans les espaces interfoliaires par échange d'anions à partir de cette phase pré-intercalée ^[84].

Ainsi par exemple, des molécules de C_{60} ^[87] et d'oxyde de polyéthylène ^[88] ont été introduites dans l'espace interlamellaire des HDL en utilisant une pré-intercalation avec du dodécylsulfate.

Des phases HDL-polyoxométallate ont également été préparées en utilisant des HDL intercalés par des anions organiques en tant que précurseurs afin de faciliter la diffusion des polyoxométallates volumineux ^[89].

1.3.2.3 Echange à partir de phases HDL carbonate

Les phases HDL présentent une très forte affinité pour les ions carbonate. Cependant, en utilisant des conditions spécifiques il est possible de remplacer des ions carbonate interlamellaires par d'autres anions, en utilisant en particulier des conditions légèrement acide.



Un traitement avec HCl gazeux ou aqueux ^[90] ou encore des mélanges HCl/NaCl ^[91] peut entraîner le remplacement de carbonate par des anions chlorure, qui sont labiles et peuvent être remplacés ensuite par des anions organiques volumineux.

Des réactions de décarbonatation ont également été réalisées dans du glycérol à chaud ^[92] ou encore dans des solutions eau/alcool contenant à la fois un acide et le sel correspondant, afin de limiter la dissolution de la charpente inorganique ^[93].

1.3.2.4 Intercalation par dissolution et Re-coprécipitation

Une autre possibilité afin d'accéder à une phase HDL intercalée par un anion organique est d'induire la dissolution de la phase HDL par addition d'une solution d'acide organique. La solution transparente ainsi formée sert par la suite de solution précurseur dans laquelle est ajouté une solution alcaline. L'augmentation de pH induit alors la synthèse d'une phase HDL intercalée par l'anion organique carboxylate utilisé. En utilisant cette méthode, la

contamination par les ions carbonate n'est pas observée et des produits purs et bien cristallisés peuvent être préparés sans utiliser d'atmosphère inerte. Cette méthode est non seulement appropriée pour la préparation d' HDL intercalés par des anions volumineux, mais elle est également un moyen efficace de réaliser une pré-insertion dans le domaine interlamellaire des HDL. Le glutamate ^[94], le citrate, l'oxalate, le tartrate et malate ont été intercalés dans des phases HDL ^[95] par cette procédure.

1.3.2.5 Délamination /réempilement

Ce n'est que très récemment au début des années 2000, que nous avons pu au laboratoire, mettre en évidence la possibilité de délaminer des phases HDL. Pour cela, les forces d'attraction entre les feuillets sont réduites par l'intercalation d'un surfactant (dodécylsulfate par exemple) ^[96, 97], puis le matériau est mis en suspension dans un solvant polaire tel que le butanol ^[98] ou le formamide ^[99]. La mise à reflux du système conduit alors à une suspension colloïdale (Figure1.6). La délamination est plus facile dans les solvants polaires tels que des alcools, et pour des rapports M^{II}/M^{III} faibles, mais elle ne semble pas sensible à la nature des cations métalliques du feuillet.

La stabilité de la suspension colloïdale obtenue augmente avec la taille du surfactant.

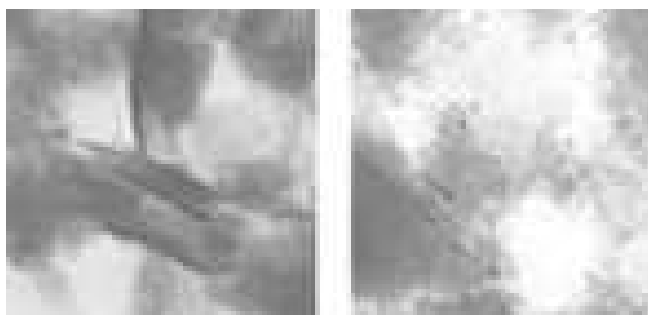


Figure 1.6 : Image MET d'une phase [ZnAl-DDS] délaminée dans l'éthanol (à gauche) et le butanol (à droite) ^[89].

Une délamination rapide, à température ambiante, a également été décrite par Hibino^[100]. Son approche est basée sur l'emploi d'un couple acide aminé/solvant polaire, en effet, les fortes liaisons hydrogène entre l'acide aminé et le solvant polaire permettent la pénétration de plus grands volumes de solvant et finalement la délamination de la structure lamellaire. Le couple présentant les meilleurs résultats est formé par la glycine et le formamide. La matrice HDL–glycine est simplement mise en suspension dans le formamide quelques minutes pour obtenir une suspension colloïdale.

Des travaux plus récents montrent qu'il est possible d'étendre cette méthode de délamination dans le formamide à d'autres aminoacides que la glycine^[101], et également à des phases HDL nitrate^[102]. Récemment, une revue complète est parue sur l'obtention et l'utilisation de nanofeuillets d'HDL^[103].

1.3.2.6 Méthodes de Calcination/reconstruction

La calcination des HDL à des températures intermédiaires conduit à la formation d'oxydes métalliques mixtes (MMO)^[104]. L'immersion de ces MMO dans une solution aqueuse induit la régénération de la structure HDL avec intercalation de l'anion présent dans la solution de régénération^[25, 105, 106]. Ce procédé est parfois décrit dans la littérature comme un « effet de mémoire » des HDL (Figure 1.7). Ce phénomène de reconstruction a été mis à profit afin de synthétiser des HDL intercalés par divers anions qu'ils soient organiques ou inorganiques^[107, 108, 109].

La température de calcination du précurseur joue un rôle important sur la capacité de la phase HDL à être complètement régénérée. Cette température dépend fortement de la composition du précurseur HDL. En règle générale, il est possible de reconstruire une structure HDL à base de MgAl lorsque la température de calcination (T_c) est inférieure à 500°C. En effet, les produits de calcination obtenus à 600 °C et au-dessus contiennent une phase spinelle dense, qui ne peut pas être reconstruite en structure HDL. La formation

irréversible de phases oxydes apparait pour des températures bien plus basses pour des matrices à base de Zn et d'Al ^[110]. Dans certains cas, il est donc difficile d'obtenir des produits intercalés purs, la structure lamellaire HDL n'étant que partiellement restaurée au cours de la phase de reconstruction ^[111].

Comme dans le cas des autres méthodes, une atmosphère inerte (N₂) est nécessaire pendant le processus de réhydratation afin qu'un anion autre que l'ion carbonate soit intercalé.

Par ailleurs, cette méthode ne permet pas toujours d'accéder au composé escompté. En effet pour un anion tel que le tartrate, qui présente une forte tendance à complexer des cations métalliques, celui-ci ne peut pas être intercalé dans une phase HDL par le procédé de reconstruction ^[41, 112].

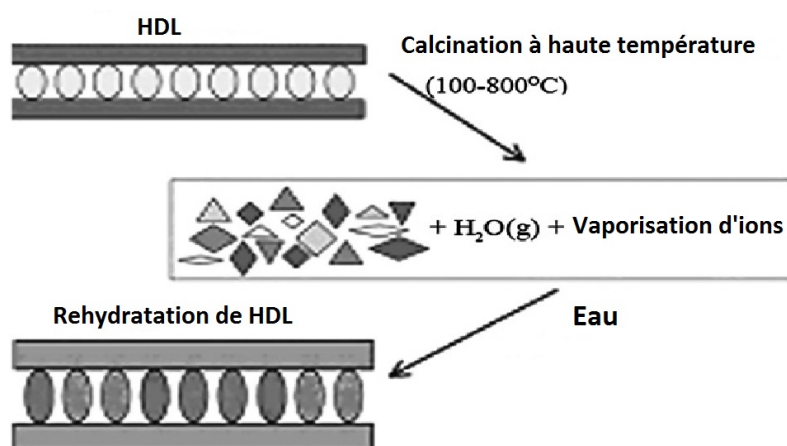


Figure 1.7 : Représentation schématique du procédé de reconstruction ^[112].

Dans cette méthode, le taux d'intercalation dépend également du milieu réactionnel, de la composition de la phase HDL et de la nature des anions considérés.

En utilisant cette stratégie, de nombreux anions parfois très volumineux ont pu être intercalés dans les HDL, on citera par exemple les chromophores organiques ^[113], les tensioactifs ^[114], le colorant spiropyrane sulfonate ^[115], l'herbicide glyphosate ^[116], des

naphtalène disulphonates ^[117], des complexes de métaux anioniques ^[118, 119, 120], des acides aminés et des peptides ^[121], des hexose ^[122], et même des pentoses intercalés sous forme non-ionisés ^[123].

1.3.3 Contrôle de la morphologie des phases HDL

Récemment, une attention particulière a été portée au développement ou du moins à l'adaptation des procédés de synthèse des HDL décrit précédemment afin de contrôler la taille des particules mais aussi leur agrégation. En effet, l'obtention d'HDL nanostructurés améliore généralement leurs propriétés dans de nombreux domaines d'application tels que l'adsorption/désorption ou encore la photo- bio-catalyse.

1.3.3.1 Contrôle de la taille des particules

Afin de préparer des nanoparticules d'HDL, il convient de réaliser une étape de nucléation rapide suivie d'une étape de croissance cristalline plus lente.

Les phases HDL préparées par le procédé de pH variable donnent des particules de petite taille typiquement une cinquantaine de nanomètres, en raison de la nucléation rapide de coprécipitation à haute sursaturation. Des tailles de cristallites légèrement plus grandes peuvent être préparées par la méthode de coprécipitation à pH constant en raison de la génération lente de nouveaux germes, due à un état de sursaturation plus faible.

Dans le but de contrôler finement la taille des nanoparticules d'HDL ainsi que leur distribution de taille, des procédés particuliers de mélange de réactifs ont été mis au point. Par exemple, une méthode a été développée dans laquelle le mélange des réactifs et donc la nucléation est effectuée très rapidement dans un système de type rotor-stator (méthode SNAS) et suivis par une étape de mûrissement séparée. Des nanoparticules d'HDL sont alors obtenues en effectuant la cristallisation à basse température, et en limitant le temps de cristallisation ^[124]. Cette méthode permet la préparation de petites particules, présentant à la

fois un facteur de forme plus élevé mais aussi une distribution de taille plus étroite (voir figure 1.8 ^[120]).

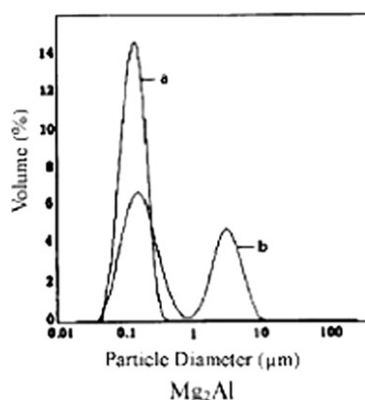


Figure 1.8 : Distribution de la taille des particules pour une phase $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ préparée en utilisant (a) la méthode SNAS et (b) coprécipitation classique à pH constant ^[120].

D'autres méthodes basées sur un mécanisme de dispersion/précipitation en ligne ^[125] ou encore sur des réacteurs en forme de canaux étroits ont aussi été développées afin d'accéder à des nanoparticules d'HDL ^[126].

Xu et coll. ont également mis en évidence qu'en appliquant un traitement hydrothermal à une phase HDL formée par mélange rapide des réactifs, il était possible d'accéder à des nanoparticules comprises entre 40 nm et 300 nm. Le contrôle des conditions de traitement hydrothermal (concentration, temps et température) permet de moduler la taille des ces nanoparticules ^[127].

Il est très important pour synthétiser des HDL présentant une bonne cristallinité de sélectionner un rapport d'ions métalliques et d'anions à intercaler approprié et d'optimiser leurs concentrations. Les rapports appropriés pour la valeur de x sont typiquement dans la gamme 0,17-0,34 ^[128]. Parallèlement, la concentration des ions métalliques peut varier de 1 mmol/l à 1 mol/l. Des particules de plus grandes tailles sont obtenues avec les concentrations les plus faibles.

Grâce à l'utilisation de méthodes de vieillissement par micro-ondes ou ultrasons^[129], des HDL MgAl et MgGa par exemple sont préparés rapidement^[130, 131].

D'autres travaux ont également mis en évidence la possibilité de confiner la coprécipitation de nanoparticules d'HDL dans des émulsions eau-huile, proche d'un système de type micelles inverses (Figure 1.9). En présence d'un copolymère, les phases HDL obtenues présentent des morphologies particulières en ruban ou en fibres selon les séquences d'addition^[132].

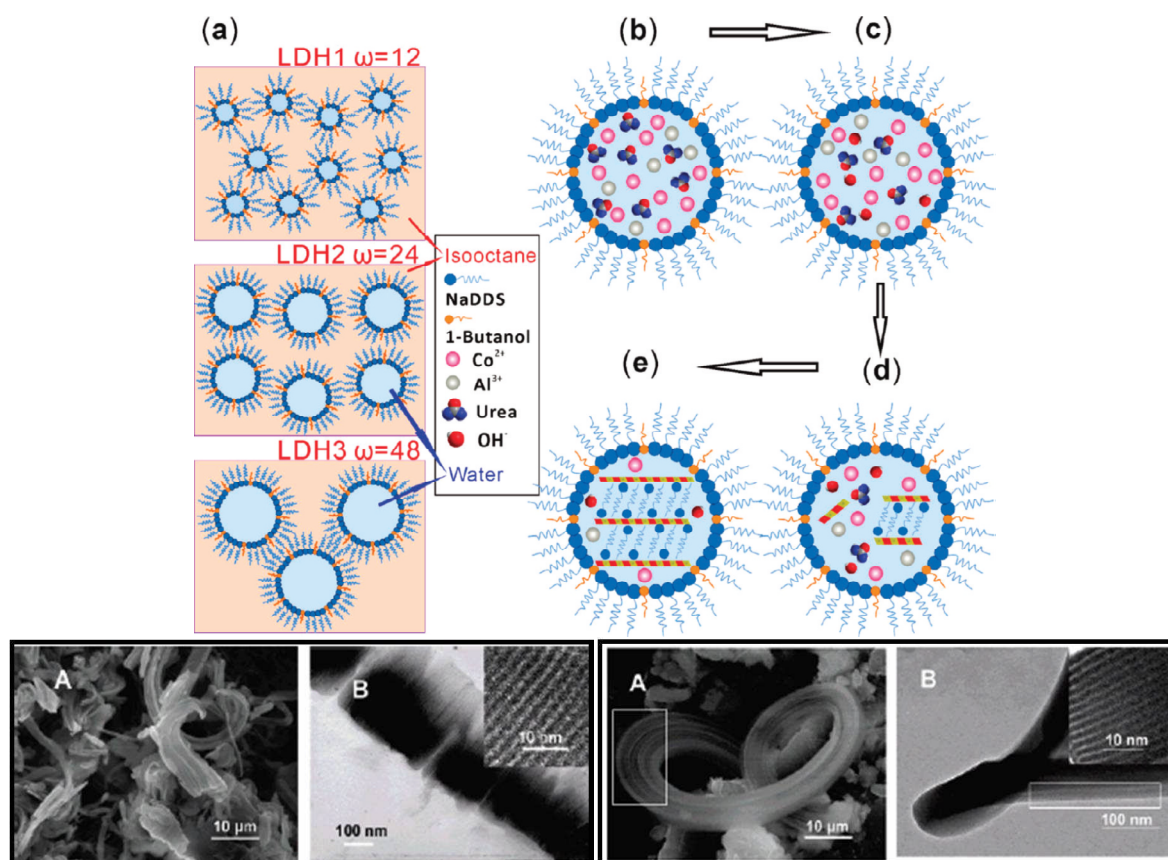


Figure 1.9 : Représentation schématique d'une synthèse par microémulsion inverses^[86].

Images TEM des phases obtenues en présence d'un copolymère^[132].

1.3.3.2 Obtention d'aérosol HDL

Par atomisation d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'HDL, il est possible de produire des sphères d'HDL de différentes tailles. Wang et al.^[133] ont rapporté la préparation de sphères d'HDL de composition variée avec des diamètres de plusieurs dizaines

de microns. Parallèlement, il a été montré qu'en utilisant une technique similaire des sphères d'HDL hybrides intercalés par des anions acétate sont également accessibles (Figure 1.10). L'anion organique peut alors être échangé par du dodécyl sulfate tandis que la morphologie sphérique est maintenue. Soulignons également qu'une telle morphologie est également conservée après traitement thermique des phases à plus de 1000°C ^[134]. Cette méthode est simple et peut facilement être étendue à la production industrielle d'HDL nanostructurés.

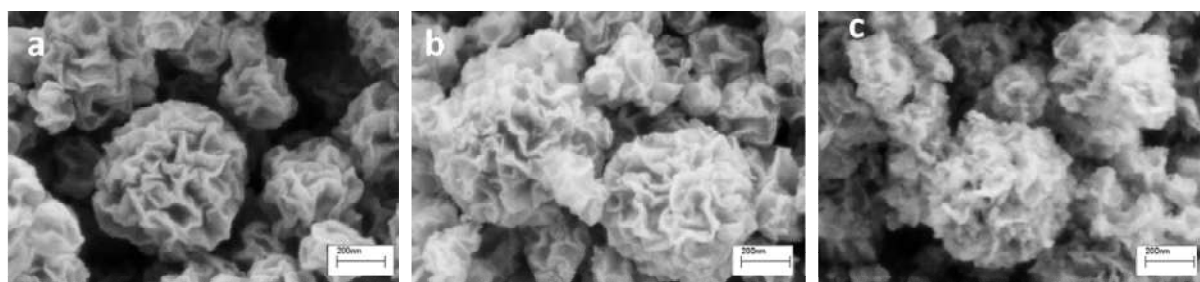


Figure 1.10 : Images de MEB des sphères d'HDL séchés par atomisation: (a) HDL-NiAl-Acétate, (b) HDL-NiAl-DDS (c) NiAl-Ac Calciné à 1000°C ^[133].

1.3.3.3 Synthèse en présence d'additifs organiques

Différentes études ont mis en évidence la possibilité de moduler la morphologie des HDL en jouant sur de la nature du solvant lors de la synthèse que ce soit par coprécipitation ou par la méthode urée. Ainsi, en réalisant une coprécipitation d'HDL à pH variable dans du méthanol ou de l'éthanol, des nanoparticules d'HDL intercalées par des ions alcoxyde ont été synthétisés ^[135]. L'utilisation d'un mélange eau/éthylène glycol au cours d'une synthèse par thermolyse de l'urée conduit également à une nette diminution de la taille des particules et de leur cristallinité ^[136].

En utilisant un mélange de solvant d'éthylène glycol /méthanol et un tensioactif, lors d'une réaction de coprécipitation directe sous agitation rapide, Gunawan et al. ^[137, 138] ont préparé des microsphères d'HDL MgAl- intercalés par du dodécyl sulfonate (DS). Le produit

solide adopte une morphologie sphérique (Figure 1.11), résultant de l'auto-assemblage de nanofeuillets d'HDL sous l'action du mélange de solvants.

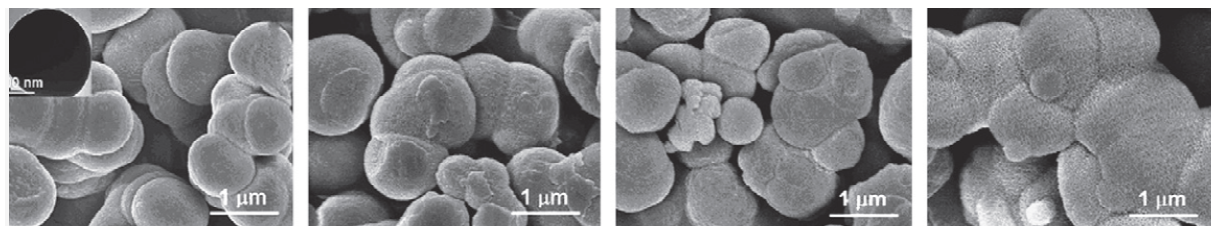


Figure 1.11 : Micrographies MEB de phases HDL MgAl-DS préparées dans des conditions de cristallisation différentes: (a) 100 °C, 18 h, (b) 120 °C, 18 h, (c) 150°C, 4 h, et (d) 150 °C, 8h ^[137].

1.3.3.4 Nanoparticules d'HDL supportées

Une première approche consiste à déposer via des interactions électrostatiques des nanoparticules d'HDL formées préalablement à la surface d'un support. Ainsi des nanoparticules d'HDL ont été déposées à la surface de particules sphérique de Fe_3O_4 magnétiques ^[139] ou encore de sphères de carbone ^[140].

Parallèlement, les procédés de synthèse des phases HDL décrits précédemment peuvent également être réalisés en présence de divers supports.

Ainsi, le mécanisme de la croissance d'un film d'HDL MgAl-CO_3 sur la surface chargée négativement du substrat polystyrène a été analysé en détail ^[141]. La croissance du film peut être décrite en trois étapes:

- l'adsorption permettant l'enrichissement en ions métalliques,
- la sursaturation et la nucléation de l'HDL,
- la croissance progressive des germes d'HDL.

Les groupes sulfonate de surface jouent un rôle à la fois dans la nucléation hétérogène et dans la croissance du film HDL sur la surface du substrat. Le groupement sulfonate devient l'anion de compensation des couches HDL et le pont entre la matrice de

polystyrène et l'HDL assure une interaction forte. Cependant, cette méthode donne des rendements relativement faibles pour la préparation de films d'HDL supportés, en raison de la précipitation homogène d'une grande quantité de poudre d'HDL (Figure. 1.12).

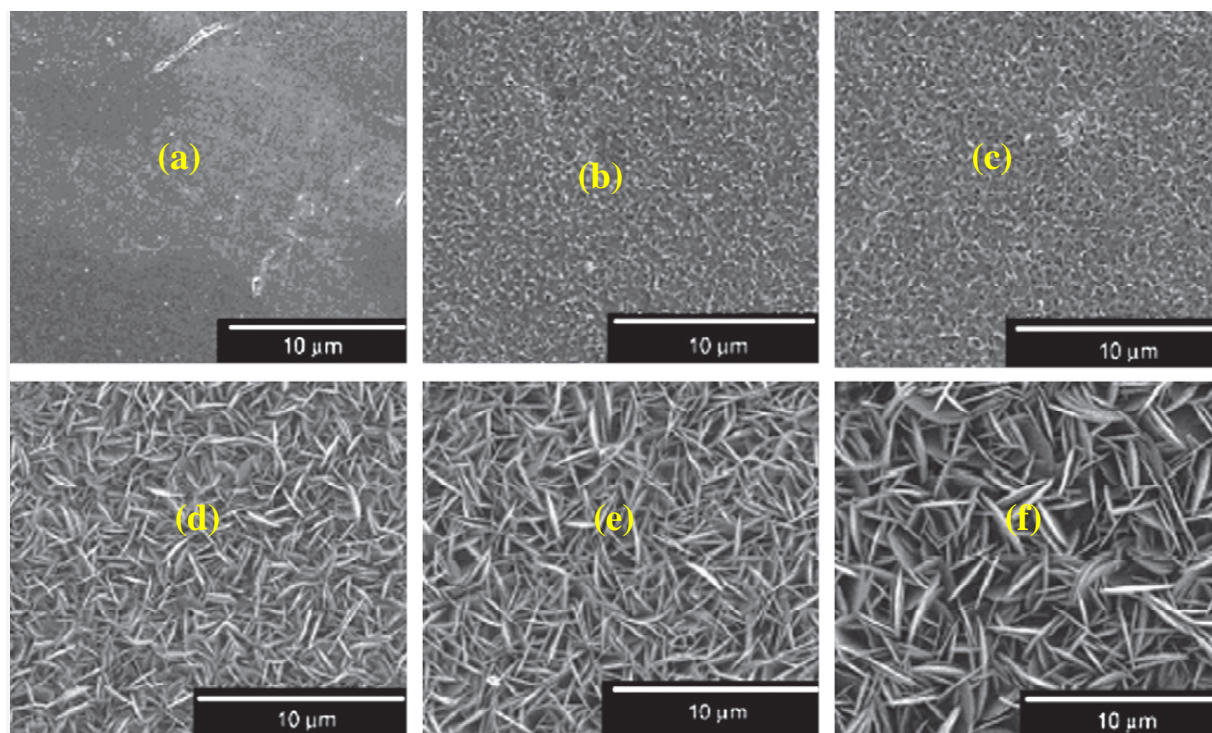


Figure 1.12 : Micrographies MEB montrant la croissance in situ d'un film mince HDL

MgAl sur un substrat de polystyrène: (a) 1 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h; (e) 120 h, et (f) 168 h ^[65].

Afin d'accéder à des phases HDL supportées, la réaction de coprécipitation a également été réalisée en présence de billes de polystyrène ^[65] et de nanotubes de carbone ^[142]. La présence d'interaction favorable entre le support et les phases HDL induisent la formation de l'HDL à la surface du support. De façon similaire, Hirohisa Yamada et al. ^[143] se sont concentrés sur la préparation de composites multifonctionnels avec des propriétés d'adsorption permettant d'éliminer des cations et des anions nuisibles. Aussi, un composite formé d'une zéolithe (LTA : Linde type A) recouverte d'HDL ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a été synthétisé par coprécipitation de l'HDL en présence de la zéolithe, suivie par un traitement hydrothermal (Figure. 1.13).

Parallèlement, afin de confiner la formation de particules d'HDL au sein de carbone mesoporeux, de nanofibres de carbone ou encore de silice mesoporeuse (SBA 15), des synthèses par trempes successives des supports ont été mises au point.

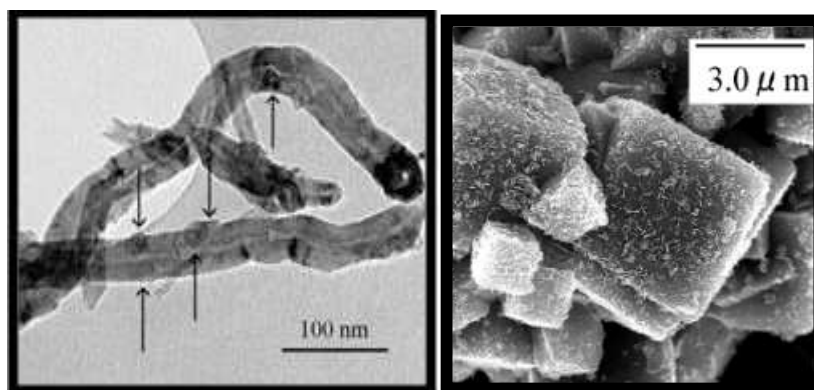


Figure 1.13 : Image TEM et SEM de composite à base d'HDL supportés sur a) des fibres de carbone ^[143], b) une zéolithe ^[144].

1.3.3.5 Synthèse en présence de gabarits sacrificiels

Récemment, afin d'induire une nanostructuration des particules d'HDL, des procédés impliquant des gabarits sacrificiels ont aussi été mis en œuvre. Généralement, un composite HDL /gabarit est dans un premier temps préparé, puis l'élimination du gabarit par calcination ou dissolution permet d'accéder à des édifices poreux. Ainsi, Li et al. ^[145] ont rapporté la préparation des particules sphériques poreuses d'HDL en utilisant des microsphères de polystyrène (PS) comme gabarit sacrificiel (Figure 1.14). Dans le processus de préparation, des feuillets d'HDL MgAl préalablement délamérés dans du formamide ont été assemblés alternativement avec du poly (sodium 4-styrène sulfonate) (PPS) en utilisant la technique couche par couche (LBL) sur les microsphères PS pour parvenir à un composite PS@(HDL/PPS)₂₀. Cette structure a ensuite été calcinée à 480°C pour éliminer les espèces organiques, puis réhydratée dans l'air humide afin de reconstruire la structure HDL permettant l'obtention de capsules creuses (Figure 1.14).

En suivant une approche comparable, des nanoparticules d'HDL ont également été déposées directement à la surface de nanosphères de carbone sous ultrasons. Après élimination du gabarit par calcination et reconstruction de la phase HDL par immersion dans l'eau, des sphères creuses sont également obtenues.

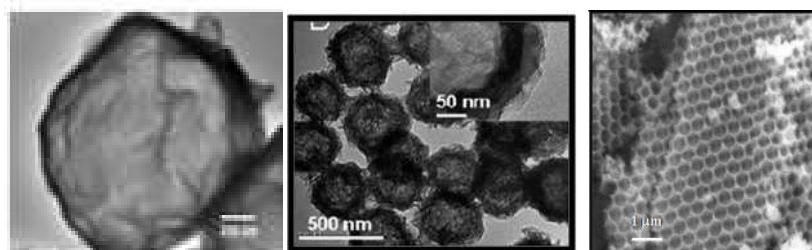


Figure 1.14: Images TEM des sphères creuses d'HDL obtenues a) par dépôt LbL à la surface de billes de PS sacrificielles, b) déposition de nanoparticules d'HDL à la surface de billes de carbone sacrificielles ^[146] et c) image SEM d'une opale inverse d'HDL ^[147].

Géraud et al. ^[146, 147] ont pour leur part utilisé un cristal colloïdal de billes de polystyrène afin d'accéder à une opale inverse d'HDL. La phase inorganique est formée au sein du cristal grâce à des trempes successives dans une solution de sels métalliques, puis dans une solution de soude. La porosité tridimensionnelle organisée est libérée par calcination du cristal polymérique. L'image SEM représentée sur la Figure (1.14), montre clairement l'obtention après reconstruction de la phase HDL dans l'eau, d'une morphologie en opale inverse avec un agencement régulier des pores macroscopiques.

1.4 DOMAINES D'APPLICATION DES HDL

Les phases HDL présentent une grande diversité chimique et structurale ce qui leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés. Certaines d'entre elles sont détaillées ci dessous.

1.4.1 Catalyse et catalyse supportée

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouveaux procédés industriels chimiques. Ceci explique en partie l'intérêt considérable que connaissent les procédés catalytiques hétérogènes qui contrairement aux catalyseurs homogènes sont plus facilement récupérables et régénérables permettant ainsi de diminuer la consommation d'énergie et l'utilisation de sels de neutralisation. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont le plus souvent plus productifs et sélectifs.

Grâce à leurs propriétés particulières évoquées précédemment, les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire Mg-Al-X⁻ (X=CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, (O-t-Bu)) ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Ces applications incluent de nombreux types de réactions ^[148, 149] telles que la formation de liaison C-C par condensation d'aldéhyde et/ou cétone, l'oxydation, la réduction sélective, le transfert d'hydrogène, la polymérisation....

1.4.2 Charge minérale dans les polymères nanocomposites

Les travaux sur les nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par des chercheurs du groupe Toyota dans les années 90. Ces recherches ont été fortement relayées du fait de l'importance croissante, technologique et marchande, des matériaux polymères qui nécessite d'améliorer leurs performances. Actuellement, de nombreuses études portent sur les matériaux nanocomposites polymère/charge minérale, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi en tant que retardant au feu (ignifugation) ^[150], barrière au gaz... Les matériaux lamellaires, et en particulier les HDL, apparaissent comme des additifs de choix dans l'élaboration de nanocomposites pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence ^[151]. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDL permettent d'augmenter

l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'incorporation de particules d'HDL ^[152].

1.4.3 Électrodes / Conducteurs ioniques

Plusieurs études menées sur l'utilisation des HDL en tant qu'électrolytes et conducteurs protonique ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée ^[153]. Ces bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylé et les molécules d'eau interfoliaires, ainsi qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases ^[154]. De fait, les phases HDL sont également intéressantes comme support pour élaborer des électrodes modifiées ^[155]. Cet aspect sera plus amplement détaillé dans le chapitre 3.

1.4.4 Précurseurs de matériaux magnétiques

La calcination de phases HDL de type $M^{II}-Fe^{II}-Fe^{III}-SO_4$ a permis de synthétiser des ferrites spinelles MFe_2O_4 ^[156]. Ces matériaux présentent une magnétisation à saturation supérieure à celle des spinelles produits par les méthodes de synthèse céramique traditionnelles bien que leurs compositions soient identiques. En effet, l'utilisation d'HDL comme précurseurs garantit une répartition homogène des cations métalliques à l'échelle atomique. De plus, des températures de traitement thermique moins élevées sur des temps plus courts sont nécessaires par la décomposition des HDL, comparativement à la synthèse classique des spinelles.

1.4.5 Piégeage-Restauration environnementale

En raison de leur propriété d'échange anionique et de l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration

environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDL s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques ^[157].

1.4.6 Hôtes pour biomolécules

Présentant des charges positives à la surface des feuillettes, les HDL présentent également des propriétés adéquates pour jouer le rôle de matrices hôtes de biomolécules, souvent chargées négativement aux pH neutres. En plus d'être biocompatibles, les HDL possèdent en effet une structure ouverte qui permet d'intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés. . .). De plus, leur préparation étant effectuée par chimie douce, cela favorise le maintien de l'intégrité chimique et biologique de la biomolécule. Ainsi, l'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée ^[158] dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de gène pour la thérapie génique par simple échange anionique. L'étude montre que la molécule ne se détériore pas, et que le matériau hybride HDL/ADN pénètre bien à l'intérieur de la cellule avant que la matrice HDL ne se dissolve, en raison du pH acide, conduisant à la libération des fragments d'ADN. L'immobilisation d'enzymes sur ces solides est également étudiée pour des applications en biotechnologie. L'objectif est de protéger efficacement leurs activités contre les processus de dénaturation. Des travaux récents ont montré une forte affinité de diverses enzymes avec les phases HDL et la possibilité de produire des biocapteurs ou des biocatalyseurs hybrides en immobilisant les enzymes sur des matrices HDL ^[159].

1.5 REFERENCES

- [1] X. Duan, D. G. Evans, Springer Publisher Structure and Bonding, 119 (2006).
- [2] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Catal.Today, 11 (1991) 173-301.
- [3] V. Rives, in: Layered Double Hydroxides Present and Future, Nova Science Publishers, New York, 2001.
- [4] R.V. Gaines, H. C. W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, Dana's New Mineralogy, eighth ed., Wiley, New York, 1997.
- [5] R. Allmann, Acta Crystallogr, B 24 (1968) 972-977.
- [6] H. F. W. Taylor, Miner. Mag, 37 (1969) 338-342.
- [7] H. F. W. Taylor, Miner. Mag, 39 (1973) 377-389.
- [8] D. G. Evans, R. C. T. Slade, Structural aspects of layered double hydroxides. Struct Bond, 119 (2006) 1-87
- [9] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese, Phys. Chem. Miner, 22 (1995) 200-206.
- [10] R. C. Peterson, R. J. Hill, G. V. Gibbs, Can. Mineral, 17 (1979) 703-711.
- [11] G. W. Brindley, C. C. Kao, Phys. Chem. Miner, 10 (1984) 187-191.
- [12] J. B. Parise, K. Leinenweber, D. J. Weidner, K. Tan, R. B. von Dreele, Am. Mineral, 79 (1994) 193-196.
- [13] K. Shinoda, N. Aikawa, Phys. Chem. Miner. 25 (1998) 197-202.
- [14] A. S. Bookin, V. A. Drits, Clay. Clay. Mine, 41 (1993) 558-564.
- [15] T. R. Park, J. Korean Phys. Soc. 44 (2004) 398-402.
- [16] A. de Roy, C. Forano, J. P. Besse, Chapter 1 in [3].
- [17] J. T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R. L. Frost, Am. Mineral. 87 (2002) 623-629.
- [18] T. Stumpf, H. Curtius, C. Walther, K. Dardenne, K. Ufer, T. Fanghaenel, Environ. Sci.Tech. 41 (2007) 3186-3191.
- [19] H. Curtius, K. Ufer, Clays Clay Miner, 55 (2007) 354-360.
- [20] P. Gunawan, R. Xu, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 17206-17214.
- [21] G. Bourrie, F. Trolard, P. Refait, F. Feder, Clays Clay Miner, 52 (2004) 382-394.
- [22] M. Vucelic, W. Jones, G. D. Moggridge, Clays Clay Miner, 45 (1997) 803-813.
- [23] A. DeRoy, C. Forano, and J.-P. Besse. Rives, V. Ed, Nova Science Publishers, Inc, (2001) 1-37.
- [24] G. R. Williams and D. O'Hare. J. Mater. Chem., 16 (2006) 3065-3074.
- [25] W. Feitknecht, G. Fischer, G. Helu. Helv. Chim. Acta, 18 (1935) 40.
- [26] W. Feitknecht. Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 555-569.

- [27] G. Brown, M. C Van Oosterwyck-Gastuche. *Clay Minerals*, 7 (1967) 193–201.
- [28] M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland. *Clay Minerals*, 7 (1967) 177–192
- [29] G. W. Brindley, S. Kikkawa. *Am. Mineral.*, 64 (1979) 836–843.
- [30] R. M. Taylor. *Clay Minerals*, 19 (1984) 591–603.
- [31] S. Miyata. *Clays Clay Miner.*, 31(1975) 369-375.
- [32] G. J. Ross, H. Kodama, *Am. Mineral* 52 (1967) 1037-1040.
- [33] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883-892.
- [34] M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutiérrez, C. Martion, V. Rives, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 375-384.
- [35] J. A. M. Correa, in: M. Pecchio, F. R. D. Andrade, L. Z. D'Agostino, H. Kahn, L. M. Sant'Agostino, M. M. M. L. Tassinari (Eds.), *Applied Mineralogy Proceedings*, 1, ICAM-BR, Sao Paulo, Brazil, (2004) 399.
- [36] J. J. Liu, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.* (2003) 542-543.
- [37] F. Li, J. J. Liu, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater* 16 (2004) 1597-1602.
- [38] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1185-1193.
- [39] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 1-4.
- [40] S. Carlino, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1433-1442.
- [41] B. X. Li, J. He, D. G. Evans, X. Duan, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 199-207.
- [42] Q. Yuan, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12381-12387.
- [43] A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Chemical Analysis*, fifth ed., Longman, Harlow, Essex, UK, (1989) p. 424.
- [44] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova* 27 (2004) 601-614.
- [45] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1988-1993.
- [46] J. M. Oh, S. H. Hwang, J. H. Choy, *Solid State Ionics* 151 (2002) 285-291.
- [47] M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir* 18 (2002) 4240-4242.
- [48] Z. Yang, X. Wang, T. Tang, L. Fan Wang, K. Ooi, *Chem. Mater*, 20 (2008) 360-363.
- [49] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, *Applied Clay Science* 51 (2011) 452-459
- [50] M. Jitianu, M. Zaharescu, M. Balasoiu, A. Jitianu, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 217-221.
- [51] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 229-247.
- [52] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* 14 (1989) 29-34.

- [53] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics* 32/33 (1989) 198-205.
- [54] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, *Hydrolysis in Polyol: Chemistry of Materials* 17(2005) 6695-6701.
- [55] H. P. Boehn, J. Steinle, C. Vieweger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 16 (1977) 265-266.
- [56] K. El Malki, A. de Roy, J. P. Besse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 26 (1989) 339-351.
- [57] A. V. Radha, P. V. Kamath, *Bull. Mater. Sci.* 26 (2003) 661-666.
- [58] G. Renaudin, M. Francois, O. Evrard, *Cement Concrete Res.* 29 (1999) 63-69.
- [59] X. Guo, F. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commu.* 46 (2010) 5197-5210.
- [60] K. B. Mok, J. R. H. Ross, R. M. Sambrook, *Preparation of Catalysts III*, 16 (1983) 291-299.
- [61] J. B. d'Espinose de la Caillerie, M. Kermarec, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11471-11481.
- [62] E. Merlen, P. Gueroult, J. B. d'Espinose de la Caillerie, B. Rebours, C. Bobin, O. Clause, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 45-56.
- [63] H. Schaper, R. B. M. Doesburg, J. M. C. Quartel, L. L. van Reijen, Elsevier, Amsterdam, (1983) 301-309.
- [64] H. Y. Chen, F. Z. Zhang, S. S. Fu, X. Duan, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3089-3093.
- [65] F. Z. Zhang, L. L. Zhao, H. Y. Chen, S. L. Xu, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2466-2469.
- [66] Y. Zhao, M. W. J. Lu, Z. L. Wang, X. Duan, *ACS Nano*, 3 (2009) 4009-4016.
- [67] Z. Lü, F. Z. Zhang, X. D. Lei, L. Yang, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 6069-6075.
- [68] M. Ogawa, S. Asai, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3253-3255.
- [69] Y. Israeli, C. Taviot-Gueho, J. P. Besse, J. P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 791-796.
- [70] S. P. Newman, W. Jones, *J. Solid State. Chem.* 148 (1999) 26-40.
- [71] Z. P. Xu, P. S. Braterman, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 268-273.
- [72] G. R. Williams, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 16 (2004) 975-981.
- [73] J. Wang, M. Wei, R. Rao, D. G. Evans, X. Duan, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 366-371.
- [74] M. Wei, S. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2534-2541.
- [75] A. I. Khan, L. Lei, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Commun.*, (2001) 2342-2343.
- [76] A. Fudala, I. Palinko, I. Kiricsi, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4653-4658.
- [77] F. Li, L. H. Zhang, D. G. Evans, C. Forano, X. Duan, *Thermochim. Acta* 424(2004)15-23.

- [78] E. A. Gardner, S. K. Yun, T. Kwon, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 479-494
- [79] P. Beaudot, M. E. de Roy, J. P. Besse, *J. Solid. State Chem.* 161 (2001) 332-340.
- [80] C. J. Wang, Y. A. Wu, R. M. J. Jacobs, J. H. Warner, G. R. Williams, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 23 (2011) 171-180.
- [81] M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 375-384.
- [82] S. P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* (1998) 105-115.
- [83] C. Taviot-Guého, Y. Feng, A. Faour, F. Leroux, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 5994-6005.
- [84] K. K. Ravi, S. W. Marc, E.A. James, *Chem. Mater.* 9 (1997) 417-419.
- [85] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J.B. Valim, *Chem. Commun.* (1999) 155-156.
- [86] G. R. Williams, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Commun.* (2003) 1816-1817.
- [87] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 3-15.
- [88] Y. Xing, D. Q. Li, L. L. Ren, D. G. Evans, X. Duan, *Huaxue Xuebao* 61 (2003) 267-272.
- [89] G. A. Bubniak, W. H. Schreiner, N. Mattoso, F. Wypych, *Langmuir* 18 (2002) 5967-5970.
- [90] E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2393-2394.
- [91] W. Y. Tseng, J. T. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, S. B. Liu, P. P. Chu, H. W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4411-4418.
- [92] G. A. Bubniak, W. H. Schreiner, N. Mattoso, F. Wypych, *Langmuir* 18 (2002) 5967-5970.
- [93] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 3-15.
- [94] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439-1446.
- [95] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, F. Elisei, L. Latterini, *Langmuir* 16 (2000) 10351-10358.
- [96] H. C. B. Hansen, R. M. Taylor, *Clay Minerals*, 26 (1991) 311-327.
- [97] N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, *Applied Clay Science*, 54 (2011) 132-137.
- [98] L. L. Ren, J. He, S.C. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, R.Y. Ma, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 18 (2002) 3-11.
- [99] J. Zhang, F. Zhang, L. L. Ren, D.G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 207-214.
- [100] M. Jose dos Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, 65(2-3), 487-492.
- [101] P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. de A. Gomes, J. B. Valim. *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154 (1999) 399-410.

- [102] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *Chem. Commun.* 1 (2000) 91–92.
- [103] B. R. Venugopal, C. Shivakumara, M. Rajamathi. *J. Colloid Interface Sci.* 294 (2006) 234–239.
- [104] T. Hibino, W. Jones. *J. Mater. Chem.* 11(2001) 1321–1323.
- [105] T. Hibino. *J. Chem. Mater.* 16 (2004) 5482–5488.
- [106] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4872–4880
- [107] Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124–4155.
- [108] E. L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1337-1343.
- [109] R. E. Johnsen, P. Norby, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19061-19066.
- [110] K. L. Erickson, T. E. Bostrom, R. L. Frost, *Mater. Lett.* 59 (2005) 226-229.
- [111] C. O. Oriakhi, I. V. Farr, M. M. Lerner, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 194-202.
- [112] K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 926-927.
- [113] L. Li, D. Mo, Q. S. Luo, *Wuji Huaxue Xuebao* 20 (2004) 256-260.
- [114] F. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. de Roy, J. P. Besse, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 92-98.
- [115] A. Vyalikh, F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, D. Massiot, U. Scheler, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21308-21313.
- [116] L. Li, D. Mo, Q. S. Luo, *Wuji Huaxue Xuebao* 20 (2004) 256-260.
- [117] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, M.A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2499-2503.
- [118] Y. W. You, H. T. Zhao, G. F. Vance, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 907-912.
- [119] T. Kuwahara, H. Tagaya, K. Chiba, *Micropor. Mater.* 4 (1995) 247-250.
- [120] M. J. S. Martion, M. V. Villa, M. Sanchez-Camazano, *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 777-783.
- [121] E. Kanazaki, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4926-4929.
- [122] A. Corma, V. Fornes, F. Rey, A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, *J. Catal.* 152 (1995) 237- 342.
- [123] C. A. S. Barbosa, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, A. C. V. Coelho, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* 42 (2002) 15-23.
- [124] K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 926-927.
- [125] H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuhako, *Int. J. Pharm.*, 269 (2004) 469-478.
- [126] S. Aisawa, H. Hirahara, S. Takahashi, Y. Umetsu, E. Narita, *Chem. Lett.* 33 (2004) 306-307.

- [127] Z. P. Xu, Q. H. Zeng, G. Q. Lu, A. B. Yu, *Chem. Eng. Scien.* 61 (2006) 1027-1040.
- [128] S. Abello, J. Perez Ramirez, *angewandte.* 18 (2006) 2436–2439.
- [129] V. S. Shirure, B. P. Nikhade, V. G. Pangarkar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3086-3094.
- [130] H. Morioka, T. M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, *J. Soli. Stat. Chem.* 117 (1995) 337-342.
- [131] E. Geraud, V. Prevot, F. Leroux, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 903-908.
- [132] A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 164-178.
- [133] Y. C. Wang, F. Z. Zhang, S. L. Xu, X. Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5746-5750.
- [134] Y. Seida, Y. Nakano, Y. Nakamura, *Clays Clay Miner* 50 (2002) 525-532.
- [135] G. Hu, D. J. O'Hare, *Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17808-17813.
- [136] Y. C. Wang, F. Z. Zhang, S. L. Xu, X. Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5746-5750.
- [137] R. Gunawan, R. Xu, *J. Mater. Chem.* 21 (2009) 781-783.
- [138] R. Gunawan, R. Xu, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2112-2120.
- [139] N. Chubar, *J. Colloi. Inter. Scien.* 357 (2011) 198–209.
- [140] V. Prevot, C. Szczepaniak, M. Jaber, *J. Colloi. Inter. Scien.* 356 (2011) 566-572.
- [141] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1988-1993.
- [142] D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. J. Martinez-Ortiz, M. A. Valenzuela, P. Boschl, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3832-3838.
- [143] H. Yamada, Y. Watanabe, T. Hashimoto, K. Tamura, T. Ikoma, S. Yokoyama, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, *J. Euro. Ceram. Socie.* 26 (2006) 463-467.
- [144] Z. Lü, F. Z. Zhang, X. D. Lei, L. Yang, S. L. Xu, X. Duan, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4055-4062.
- [145] L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Commun.* (2006) 3125-3127.
- [146] E. Geraud, V. Prevot, J. Ghanbaja, F. Leroux, *Chem. Mater.* 18 (2006) 238-240.
- [147] E. Geraud, S. Rafqah, M. Sarakha, C. Forano, V. Prevot, F. Leroux, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1116-1125.
- [148] J. He, M. Wei, X. Duan, in : X. Duan, F. Z. Zhang (Eds.), *Chaceng Zuzhuang yu Gongneng Cailiao*, Chemical Industry Press, Beijing, 17 (2007) 48.

-
- ^[149] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *App. Clay Scien.* 53 (2011) 139–150.
- ^[150] D. P. Debecker, *J. Chem. Eur.* 15 (2009) 3920 – 3935.
- ^[151] O. Kamigaito, M. Kawasumi, M. Hohzaki, Y. Kojima, A. Okada, US Patent. 4810743 (1993).
- ^[152] P. Beaudot, M. E. de Roy, J. P. Besse, *J. Soli. Stat. Chem.* 177 (2004) 2691-2698.
- ^[153] P. Beaudot, M. E. de Roy, J.P. Besse, *J. Soli. Stat. Chem.* 161 (2001) 332-340.
- ^[154] A. De Roy, J.P. Besse, *Soli. Stat. Ioni.* 35 (1989), 35-43.
- ^[155] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, *Sens. Actua. B.* 133 (2008) 442–448.
- ^[156] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J. P. Besse, *J. Electroanal. Chem.* 374 (1994) 63-69.
- ^[157] C. Forano, F. Wypych, K. G. Satyanarayana, (Eds.) Elsevier : in *Clays Surfaces: Fundamentals and applications*, New York, 1 (2004) 425G.
- ^[158] Desigaux. L, M. B. Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot- Guého, B. Pitard, *Nano Lett.* 6 (2006) 199-204.
- ^[159] C. Mousty, V. Prevot, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 3513-3523.

CHAPITRE II

Elaboration d'Aérogels d'HDL

2.1 GENERALITES SUR LES AEROGELS

2.1.1 Présentation générale

Les aérogels correspondent à une structuration des matériaux fascinante qui permet d'associer les propriétés de nanoparticules avec celles d'un matériau macroscopique facilement manipulable. Comme le laisse supposer son nom, un aérogel est composé essentiellement d'air. C'est un matériau extrêmement poreux, constitué de pores interconnectés présentant de très faibles dimensions. Grâce à cette structuration spécifique, les matériaux obtenus sous forme d'aérogels présentent des propriétés physiques et chimiques très intéressantes (thermiques, optiques, acoustiques, mécaniques, perméabilité...) et donc une grande palette d'applications potentielles ^[1, 2].

Le terme aérogel vient à l'origine de S. S. Kistler ^[3]. Il fut le premier à élaborer cette classe de matériaux au début des années 1930 à partir de gels qui peuvent être définis comme des systèmes biphasiques solide-liquide constitués d'un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide ^[4]. Kistler a réussi à extraire la phase liquide et à la substituer par de l'air, sans induire ou du moins très peu de densification du réseau solide et ce, en contournant le point critique du liquide contenu initialement dans la porosité.

Les premiers aérogels ainsi élaborés furent les aérogels de silice. Par la suite, le procédé a été étendu à de très nombreux autres systèmes chimiques (tels que l'alumine, les oxydes métalliques, les chalcogénures, ^[5] la cellulose, le polyuréthane, ...).

La structure des aérogels dépend fortement de leur procédé d'élaboration. La phase de séchage consiste à extraire le liquide contenu dans les pores du gel en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé lors de l'étape de gel. Différents modes de séchage sont possibles. Les deux principaux sont l'évaporation de la phase liquide (séchage évaporatif) ou son extraction en contournant son point critique (séchage supercritique). La voie supercritique, développée initialement par Kistler ^[6], reste la mieux

adaptée notamment pour des applications telles que l'isolation thermique transparente où des aérogels monolithiques de larges dimensions, sont requis.

Le terme aérogel est généralement attribué à tout gel dont la structure n'a pas été significativement modifiée au cours du séchage. Il correspondra dans le présent manuscrit exclusivement aux gels ayant subi un séchage supercritique.

2.1.2 Séchage supercritique

Cette méthode est considérée comme une méthode de choix afin d'accéder à des aérogels, car elle modifie peu la structure initiale des gels.

En effet, afin d'annuler les pressions capillaires lors du séchage des gels liées à la présence d'une interface liquide-gaz, Kistler a mis en place la méthode du séchage supercritique pendant les années 30 ^[6]. L'idée est d'éliminer l'impact de la tension de surface γ (N.m⁻²) en opérant aux conditions supercritiques du solvant interstitiel. Dans ce procédé, il s'agit de contourner le point critique du solvant (Figure 2.1).

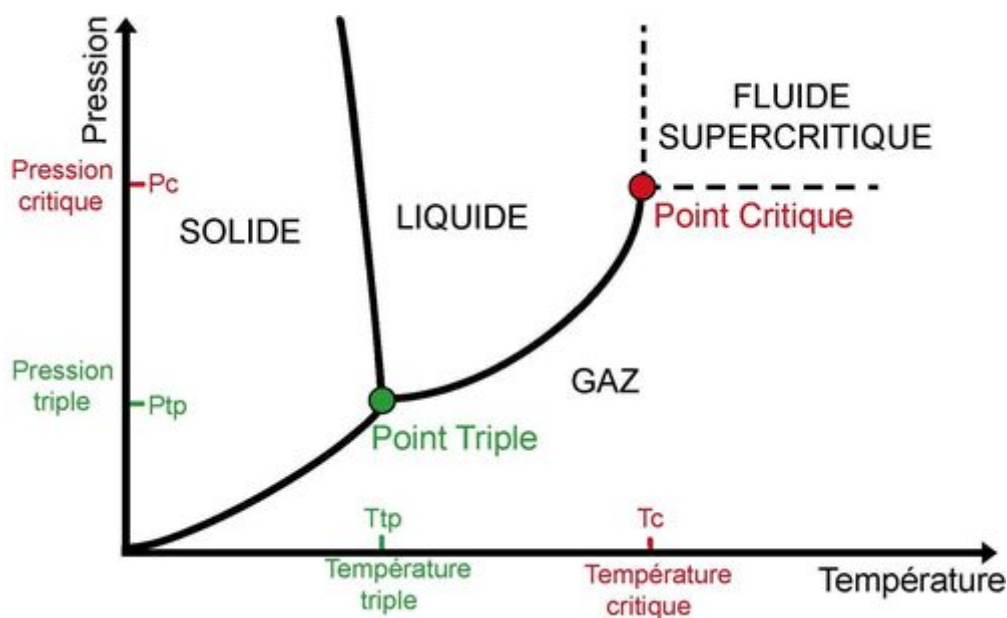


Figure 2.1 : Diagramme binaire de l'eau.

En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel la phase gaz et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique atteint quand la pression et la température du solvant dépassent les coordonnées du point critique (point C). Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle ^[7].

2.1.2.1 Séchage dans les conditions supercritiques du solvant de synthèse

Initialement, ce mode de séchage était opéré dans les conditions supercritiques du solvant contenu dans les pores (milieu réactionnel et produits réactifs). Le gel humide est alors introduit dans un autoclave permettant de travailler à pressions et températures élevées. Il est généralement immergé dans un excès de solvant de synthèse afin d'éviter tout phénomène d'évaporation lors du remplissage ^[8]. Après la fermeture de l'autoclave, le système est chauffé et pressurisé pour atteindre le domaine supercritique (étape 1 – Figure 2.2). Le chauffage doit être effectué lentement. Des vitesses de chauffage élevées peuvent induire des contraintes significatives qui s'exercent sur le réseau solide et risquent donc d'engendrer des fissures. Ces contraintes résultent de la dilatation thermique différentielle entre le réseau solide et la phase liquide contenue dans les pores et de la faible perméabilité du gel qui entrave l'écoulement du liquide vers l'extérieur ^[9].

Après une étape de stabilisation thermique, le système est dépressurisé afin d'évacuer le fluide interstitiel. Cette évacuation suit la loi de Darcy :

$$J = -(\eta/D) \nabla P$$

J : flux du liquide à travers le milieu poreux (m.s⁻¹)

D : perméabilité du milieu poreux (m²)

η : viscosité du liquide (Pa.s)

∇P : gradient de pression dans la phase liquide (N.m⁻³)

La dépressurisation doit être isotherme pour éviter l'apparition d'une phase liquide par recondensation (étape 2 - Figure 2.2). A cause de la faible perméabilité des gels, la dépressurisation doit également être menée lentement pour éviter tout risque de fissuration ^[10, 11].

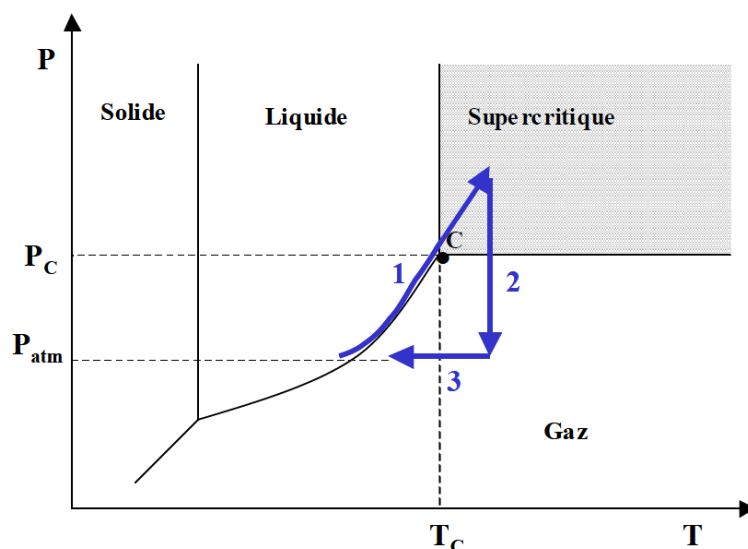


Figure 2.2 : Illustration schématique des étapes du séchage supercritique.

Quand la pression atmosphérique est atteinte, le système est refroidi jusqu'à température ambiante (étape 3 – Figure 2.2). Pour éviter la condensation des vapeurs résiduelles lors de cette phase de refroidissement, elle est généralement précédée par un balayage de l'autoclave par un gaz neutre (azote, argon, ...) ^[11]. Ces gaz peuvent également être utilisés pour pré-pressuriser l'autoclave avant le chauffage ^[12, 13].

Bien que le séchage dans les conditions supercritiques du solvant permette de s'affranchir des contraintes capillaires, il peut tout de même engendrer des modifications structurales importantes.

Les solvants utilisés pendant la phase de séchage sont généralement des solvants organiques et le plus souvent des alcools. Ils présentent des conditions critiques élevées,

notamment en termes de température (Tableau 2.1). D'ailleurs, ce mode de séchage est généralement appelé séchage supercritique à haute température.

Tableau 2.1 : température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants usuels ^[14].

Solvant	TC (°C)	PC (bar)
Isopropanol	264	52
Acétone	235	46
Ethanol	241	61
Méthanol	240	79

2.1.2.2 Séchage supercritique par échange de solvant

Ce procédé est également dénommé séchage indirect, car le solvant utilisé pour le séchage en conditions supercritiques est différent du solvant de synthèse. En fonction des conditions de miscibilité des solvants de séchage et de synthèse, il est parfois nécessaire d'effectuer préalablement au séchage, un échange de solvant.

Il est alors possible de s'affranchir des contraintes de conditions supercritiques propres au solvant de synthèse, c'est le cas par exemple pour des synthèses réalisées en milieu aqueux. En effet, l'eau présentant des températures et pressions critiques très élevées (Tc 374°C, Pc 221 bar), conduit à une modification importante de la texture des gels après séchage supercritique. De plus, de telles conditions posent des problèmes de stabilité chimique pour certains matériaux et sont en termes de procédé plus difficile à mettre en œuvre. Dans ce contexte, le dioxyde de carbone (CO₂) apparaît comme un solvant de choix pour réaliser des séchages supercritiques, principalement du fait de sa faible température critique (Tc = 31,4°C), de son faible coût, de son inertie chimique, de sa non-toxicité, de sa faible viscosité (0,069.10⁻³ Pa.s). De plus, de nombreux solvants organiques sont miscibles

dans le CO₂ comme par exemple, l'acétonitrile, l'acétone, le benzène, l'éthanol, le méthanol, l'isopropanol le toluène...). Dans ce cas là, le procédé est également appelé extraction au CO₂. Classiquement, le solvant contenu dans le gel est échangé par du CO₂ liquide. Cet échange se réalise progressivement en passant par un mélange solvant/CO₂ pour finalement accéder à un gel contenant du CO₂ pur. L'objectif est de maintenir tout au long du processus quelles que soient les proportions entre les deux solvants, un système monophasique afin d'éviter l'apparition d'une interface liquide/gaz. L'extraction est réalisée soit au CO₂ liquide soit au CO₂ supercritique. Ensuite, le CO₂ est évacué du gel en conditions supercritiques (T_c 31,4°C et P_c 7,3MPa). L'autoclave est donc chauffé au-delà de la température critique du CO₂, puis pressurisé au-delà de la pression critique. Ensuite la pression est ramenée lentement à une pression atmosphérique en maintenant la température constante, puis refroidie.

2.1.3 Nature des aérogels

De nombreux matériaux ont été élaborés sous forme d'aérogel. Ainsi des aérogels organiques ^[15], inorganiques ou encore hybrides organiques inorganiques sont décrits dans la littérature.

Rappelons que l'obtention d'aérogel est fortement conditionnée par la possibilité d'accéder préalablement à un gel c'est-à-dire à l'obtention de particules qui s'organisent en un réseau 3D capable de piéger le solvant. Deux types de gels peuvent être distingués, les gels physiques et les gels dits chimiques, pour lesquels la cohésion est assurée respectivement par des liaisons faibles (Van der Waals, liaisons Hydrogène, électrostatiques...) ou des liaisons fortes (covalentes ou ioniques). La gélification dépend fortement du procédé d'élaboration et en particulier de la nature des précurseurs, du solvant, du mécanisme réactionnel (hydrolyse/polycondensation), de la cinétique et du mode d'agrégation ^[16].

Les aérogels de silice sont probablement ceux qui ont été les plus étudiés. Toutefois, de nombreux oxydes de métaux et de semi-métaux sont capables de former des gels

inorganiques grâce au procédé sol-gel réalisé soit à partir de solution aqueuse de sels métalliques ou encore de précurseurs moléculaires de type alcoxydes en solvants organiques. Ainsi par exemple des aérogels d' Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , de systèmes binaires ou ternaires ont été largement décrits dans la littérature ^[17].

Dans le cas des HDL à notre connaissance aucuns travaux n'ont été décrits quant à l'élaboration d'aérogels d'HDL. Il est intéressant cependant, de noter qu'une approche aérogel a été appliquée à la préparation de systèmes binaires (Mg/Al) et ternaires (Mg-Ni-Al) Dans cette étude, du méthoxyde de magnésium et de l'isopropoxyde d'Aluminium dissouts dans du toluène, sont hydrolysés rapidement, gélifiés puis soumis à un séchage du solvant en conditions supercritiques (265°C, 10 min). Des oxydes et oxy/hydroxydes de petites tailles de particules sont obtenus après séchage. Il est alors possible de générer à partir de ces composés des phases HDL par simple immersion dans une solution aqueuse de carbonate de sodium.

La principale limitation dans le cas des matrices HDL est la difficulté d'accéder à des gels même physiques et de contrôler efficacement la taille des particules et leur état d'aggrégation.

2.2 PREPARATION ET CARACTERISATION DE PHASES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES DE COMPOSITIONS VARIEES (MgAl-, NiAl-, CoAl).

Des phases HDL de référence ont dans un premier temps été préparées par la méthode de coprécipitation à pH constant. Cette méthode développée par Miyata ^[18], est sans doute la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse des sels métalliques dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique. La valeur de pH est optimisée pour chaque système et pour chaque rapport afin de non seulement obtenir une coprécipitation complète des cations métalliques mais aussi le matériau le plus homogène possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à

l'obtention de phases mieux cristallisées. Après addition des réactifs, le précipité est récupéré à l'aide de plusieurs cycles de centrifugations/lavages puis séché à l'air à température ambiante.

Au laboratoire, des postes de synthèse interfacés (Figure 2.3) utilisant des pompes péristaltiques ont été mis au point afin d'avoir un contrôle précis des différents paramètres : vitesse d'addition des sels, pH, température...et d'assurer ainsi une bonne reproductibilité des synthèses.



Figure 2.3 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL.

2.2.1 Protocole expérimental

Ci-dessous, sont décrites en détail les différentes étapes afin de réaliser les synthèses :

1. 50 mL d'une solution de nitrate métalliques 1M ($M^{II}(NO_3)_2 = 0,66M$, $Al(NO_3)_3 = 0,33M$ et $R (M^{II} / Al) = 2$) sont préparés et placés dans un flacon relié au réacteur.
2. Parallèlement, 100 mL d'une solution de soude carbonatée ($NaOH$ 2M et Na_2CO_3 0,5 M) sont également préparés et placés dans un second flacon afin de permettre l'ajustement contrôlé du pH. La présence de carbonate de sodium conduit à la formation de phases HDL

intercalées par des ions carbonate. De ce fait, il n'est pas nécessaire de réaliser dans ce cas précis, la synthèse sous atmosphère contrôlée.

3. Le réacteur est rempli au préalable avec une solution d'eau déionisée. Une électrode est placée au centre du réacteur afin d'avoir une mesure du pH tout au long de la réaction. Le pH est fixé pour les trois matrices étudiées à $10,0 \pm 0,1$. Le réacteur est placé sous agitation afin d'assurer une bonne homogénéisation du milieu réactionnel.

4. La solution de sels est alors introduite dans le réacteur à une vitesse de 0,25 mL/min, soit une durée d'addition d'environ 3 heures, L'addition de la soude se fait automatique de sorte à maintenir le pH à la valeur de consigne.

Après ajout des sels métalliques, le précipité est maintenu pendant environ 24 heures à température ambiante sous agitation afin de réaliser l'étape de mûrissement.

Il est ensuite recueilli par centrifugation puis lavé par trois cycles et de lavage à l'eau pour éliminer les sels minéraux formés au cours de la synthèse. Le composé obtenu est séché à l'air pendant une nuit.

2.2.2 Caractérisation structurale

2.2.2.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des phases HDL précurseurs (Figure 2.4) sont caractéristiques de phases HDL pures avec notamment les raies 00 l rencontrées dans les composés à structure lamellaire.

Les HDL cristallisent dans le système trigonal (groupe d'espace : $R\bar{3}m$), avec un empilement P3 des atomes d'oxygène des feuillets. L'indexation du diagramme des rayons X peut être effectuée avec une maille hexagonale, avec trois feuillets par maille par analogie avec l'hydrotalcite.

Aussi pour les phases HDL, la distance interréticulaire de la raie (003) correspond à la distance interfeuille, alors que la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié

de la distance métal-métal dans le feuillet. Dans le cas des phases synthétisées, les paramètres de maille $a = 2d(110)$ et $c = 3d(003)$ déduits à partir des diagrammes et regroupés dans le Tableau 2.2 sont en assez bon accord avec ceux trouvés dans la littérature ^[19, 20]. En ce qui concerne le paramètre c , corrélé à la nature de l'espèce interlamellaire, la valeur observée varie légèrement d'une matrice à l'autre bien que dans tous les cas, l'anion interlamellaire soit l'anion carbonate. Une telle variation peut s'expliquer par la nature des cations métalliques, la composition du feuillet et le taux d'hydratation.

Les largeurs des raies de diffraction plus importantes pour la phase NiAl-CO₃ indiquent une plus petite taille des domaines cohérents pour cette phase probablement liée également à une plus faible taille des particules.

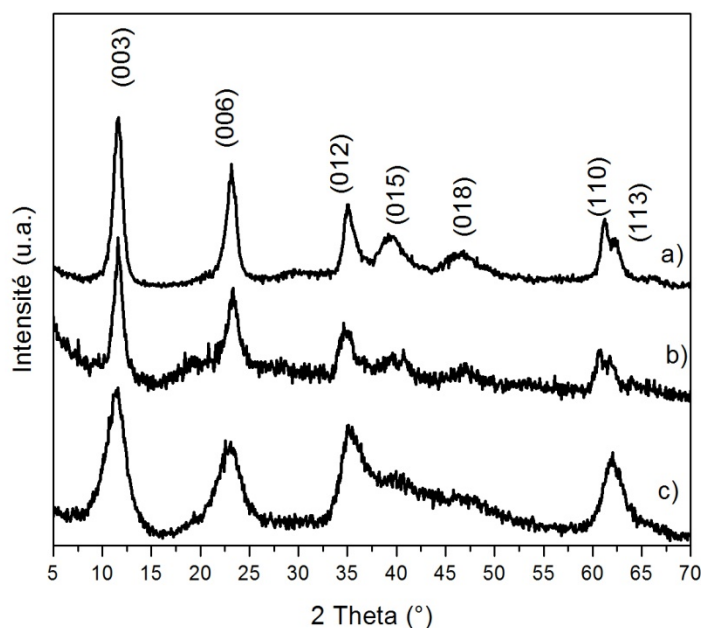


Figure 2.4 : Diffractogrammes des rayons X des phases HDL précurseurs a) MgAl-CO₃, b) CoAl-CO₃ et c) NiAl-CO₃.

Tableau 2.2 : Les paramètres de maille des précurseurs HDL.

Echantillon	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	Rayon ionique de M^{II} (Å)	a (Å)	c (Å)
HDL NiAlCO ₃	7,72	1,500	0,69	3,00	23,18
HDL MgAlCO ₃	7,67	1,515	0,72	3,03	23,03
HDL CoAlCO ₃	7,63	1,514	0,65	3,03	22,88

2.2.2.2 Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres d'absorption infra-rouge des composés précurseurs MgAl-CO₃, CoAl-CO₃ et NiAl-CO₃ dans la gamme 400-4000 cm⁻¹ sont présentés sur la figure 2.5.

Quelle que soit la composition de la phase HDL, l'allure générale des spectres est similaire. L'identification des principales bandes infrarouge, pour l'ensemble des phases HDL précurseurs est présentée. Pour toutes les phases étudiées, la bande située vers ~ 1634 cm⁻¹ et celle très large vers ~ 3400 cm⁻¹ sont dues respectivement aux vibrations de déformation angulaire $\delta(H_2O)$ et de valence des molécules d'eau $\nu(H_2O)$ interlamellaires.

La bande de vibration des groupements OH des feuillets apparaît entre 3500 et 3700 cm⁻¹.

Dans la région des basses fréquences (<1000 cm⁻¹), on observe les vibrations caractéristiques du feuillet hydroxyle. Ainsi, les bandes situées entre 530 et 590 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations M-O, tandis que la bande située autour de 430 cm⁻¹ correspond à la vibration δ_{O-M-O} .

On observe également dans tous les spectres une bande large située vers 1362 cm⁻¹ qui correspond à la vibration ν_3 d'ions carbonate intercalés.

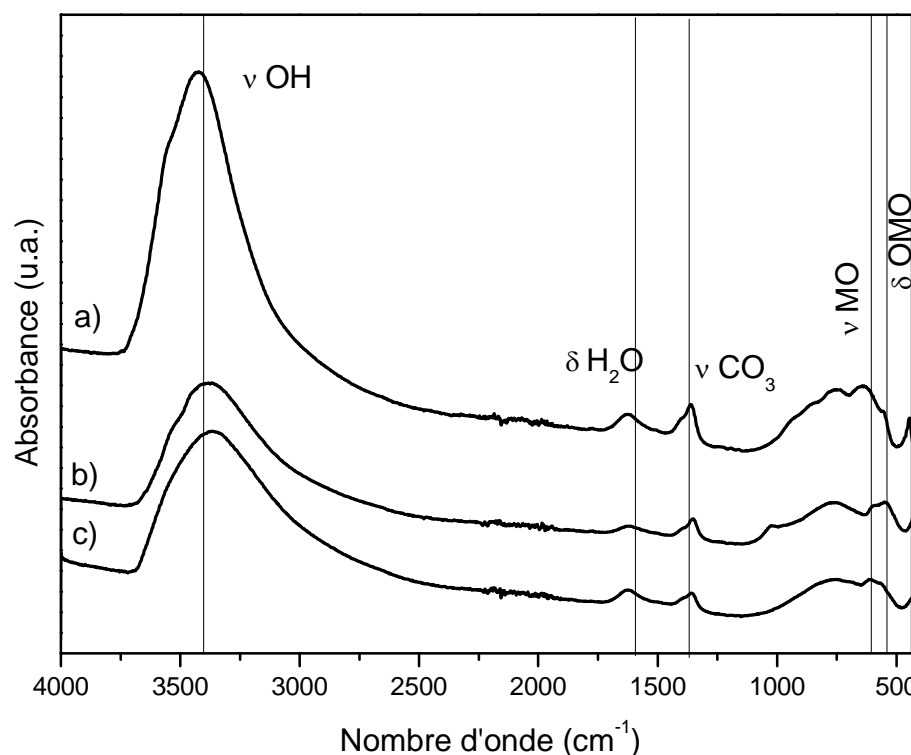


Figure 2.5: Spectres Infra-rouge des phases HDL précurseurs a) MgAl-CO_3 , b) CoAl-CO_3 et c) NiAl-CO_3 .

2.2.2.3 Etude de la porosité et de la morphologie des précurseurs

Sur la figure 2.6, sont représentées les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les trois phases HDL préparées. L'allure des isothermes est de même type (IV selon la classification IUPAC) avec systématique une hystérèse pour les trois composés, mettant en évidence le caractère mésoporeux de ces matériaux. Dans le tableau 2.3 sont regroupés les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues grâce à l'analyse.

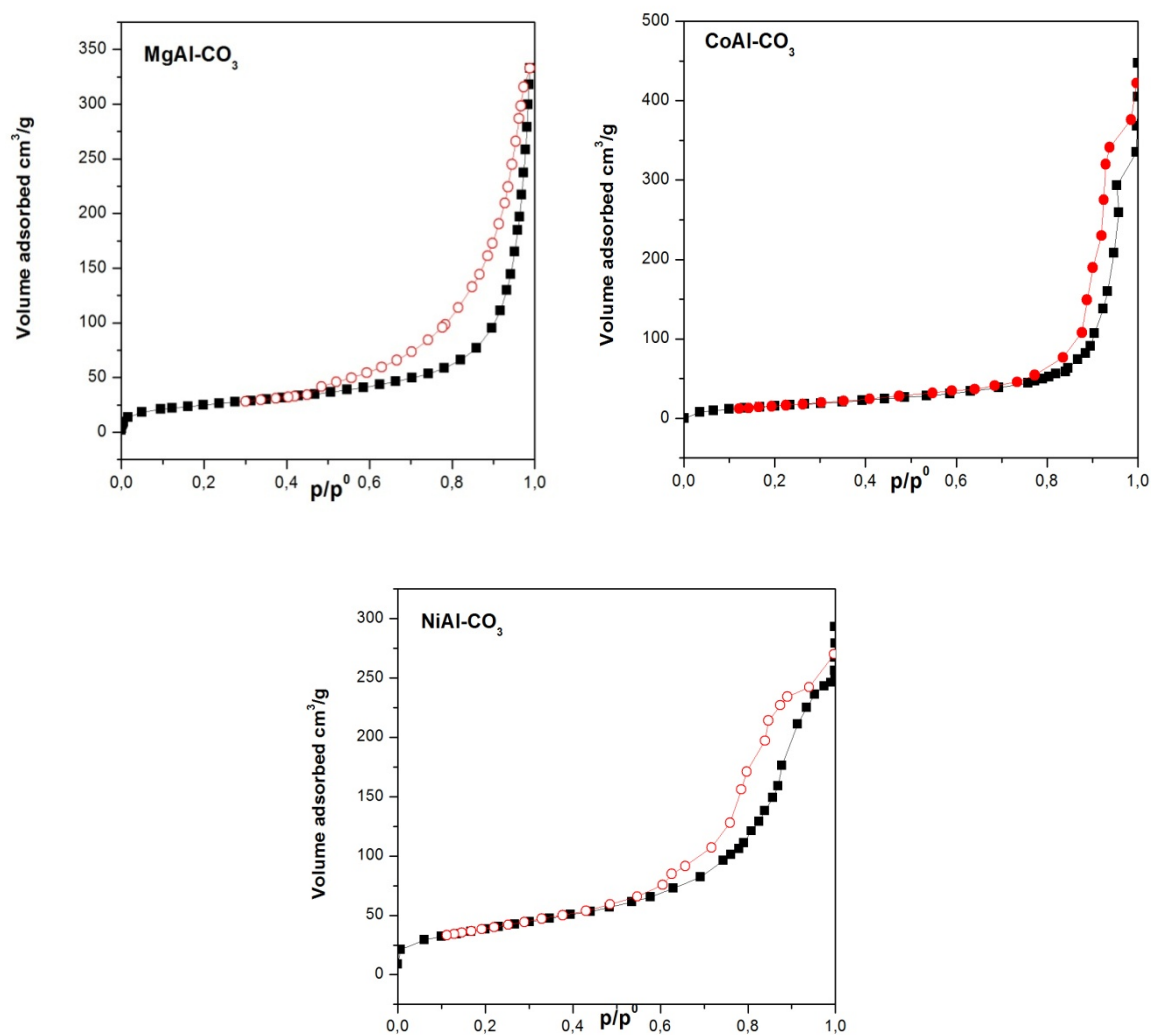


Figure 2.6 : Isothermes d'adsorption des phases HDL précurseurs a) MgAl-CO_3 , b) CoAl-CO_3 et c) NiAl-CO_3 .

Tableau 2.3 : Paramètres BET des phases HDL coprécipitées.

Phases	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)
HDL MgAl-CO_3	87	0,52
HDL CoAl-CO_3	93	0,58
HDL NiAl-CO_3	72	0,38

Des valeurs assez comparables pour les trois phases sont obtenues. Soulignons que pour les phases HDL, ces valeurs sont fortement conditionnées par les conditions de synthèse et en particulier le temps d'addition des réactifs, le temps et la température de mûrissement. Dans notre cas, le temps de synthèse étant relativement court et le mûrissement étant effectué

à température ambiante, ces conditions favorisent une cristallinité plutôt médiocre des phases, mais des surfaces spécifiques assez élevées.

La figure 2.7 présente les clichés de microscopie électronique à balayage des trois phases HDL. La phase MgAl-CO_3 présente une morphologie en « rose des sables » avec une forte intercroissance des plaquettes de tailles supérieures à 500 nm formant une agrégation secondaire sphérique. Pour les deux autres phases, les morphologies sont moins bien définies. La phase CoAl- présentent un agencement de plaquettes de tailles inférieures à 200 nm plutôt en « château de carte », tandis que la phase NiAl-CO_3 cristallise par l'intercroissance de particules de très faibles tailles conduisant à la formation de formes sphériques. Cette différence de taille de particules entre les trois phases est cohérente avec les observations effectuées précédemment en diffraction des rayons X.

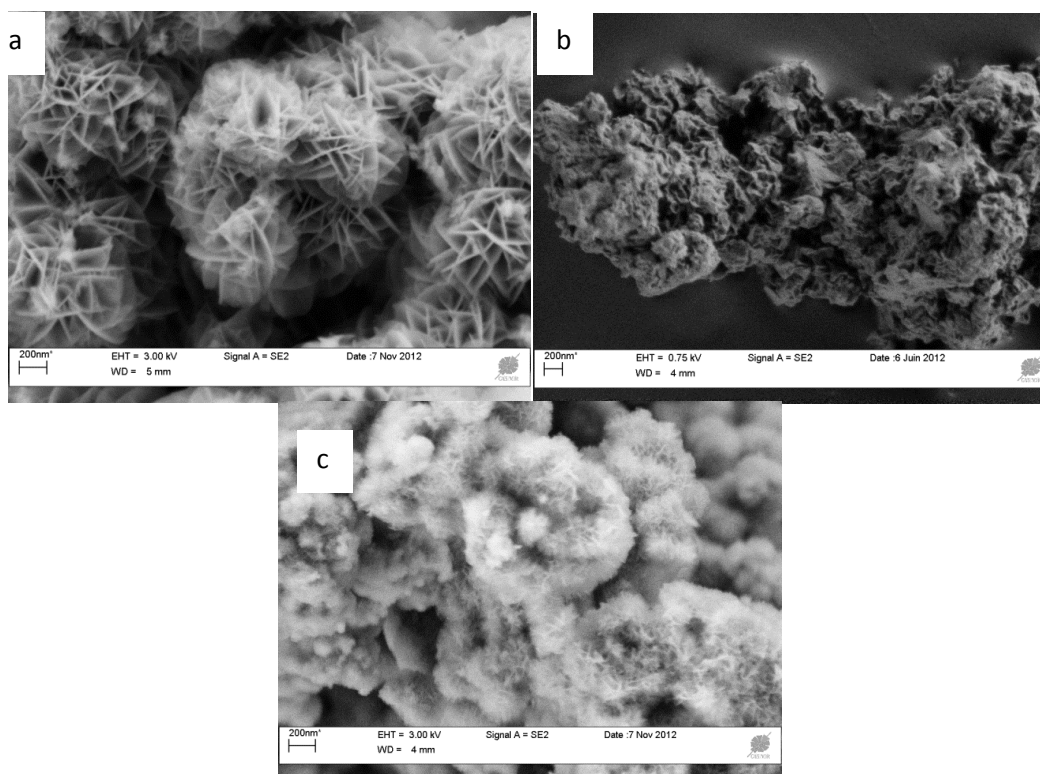


Figure 2.7 : Images de microscopie électronique à balayage des phases HDL précurseurs

a) MgAl-CO_3 , b) CoAl-CO_3 et c) NiAl-CO_3 .

2.2.2.4 Comportement thermique

a) Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques des phases HDL précurseurs, donnent accès aux courbes tracées sur la figure (2.8). Dans les trois cas, elles présentent trois pertes de masses successives classiquement observées pour ce type de matériau ^[21] et qui correspondent à :

- la déshydratation, cette étape correspond au départ de l'eau adsorbée à la surface des cristallites, immédiatement suivie par la perte de l'eau interlamellaire. Selon la nature des matrices étudiées (composition, cristallinité...), ces deux types d'eau donnent lieu ou non à des étapes de décomposition distinctes.

- la déshydroxylation : cette étape correspond à la décomposition des feuillets brucitique et à l'effondrement de la structure lamellaire

- le départ de l'anion : cette étape se produit généralement à plus haute température, se forme alors des oxydes mixtes composés des cations métalliques présents dans la structure HDL de départ ; selon la nature de l'anion celui-ci pourra être totalement volatilisé ou bien entrer dans la formation des oxydes et produits de décomposition.

L'étude des composés HDL par analyse thermogravimétrique (ATG) permet donc généralement de :

- Quantifier l'eau physi et chimisorbée.
- Connaître la température de décomposition du réseau HDL et sa transformation dans les phases intermédiaires hautement réactives.
- Déterminer la température d'élimination des espèces anioniques intercalées.

Nous constatons pour les trois phases, dès le début du chauffage et jusqu'à une température proche de 180°C, une première perte de masse généralement attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de HDL mais aussi à l'élimination de l'eau située dans le domaine interfoliaire ^[22]. Le calcul des pourcentages d'eau nous indique que les trois

composés ont des taux d'hydratation variables. Les valeurs de n (nombre de molécules d'eau pour 1 mole de HDL) calculés par analyses thermogravimétriques pour une composition d'HDL théorique sont respectivement 0,9 ; 2,60 ; 2,98 pour les phases $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6,5\text{CO}_3,0,9\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6,5\text{CO}_3,2,60\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_6,5\text{CO}_3,2,98\text{H}_2\text{O}]$.

La nature des cations divalents et trivalents semble n'avoir ici aucun effet sur le processus de déshydratation, ce qui nous amène à dire que les molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire sont très faiblement liées et leur départ est confondu avec celui des molécules d'eau absorbées, du fait essentiellement de la faible cristallinité de nos phases.

L'étape de déshydroxylation (perte des hydroxyles sous forme d'eau) commence pour les trois composés au delà de 200°C . La stabilité thermique des phases HDL est liée à celle des feuillets brucitiques et donc à leur composition. Les courbes TG montrent clairement que la phase à base de cobalt se décompose à une température plus basse, tandis que la phase MgAl- semble être la plus stable.

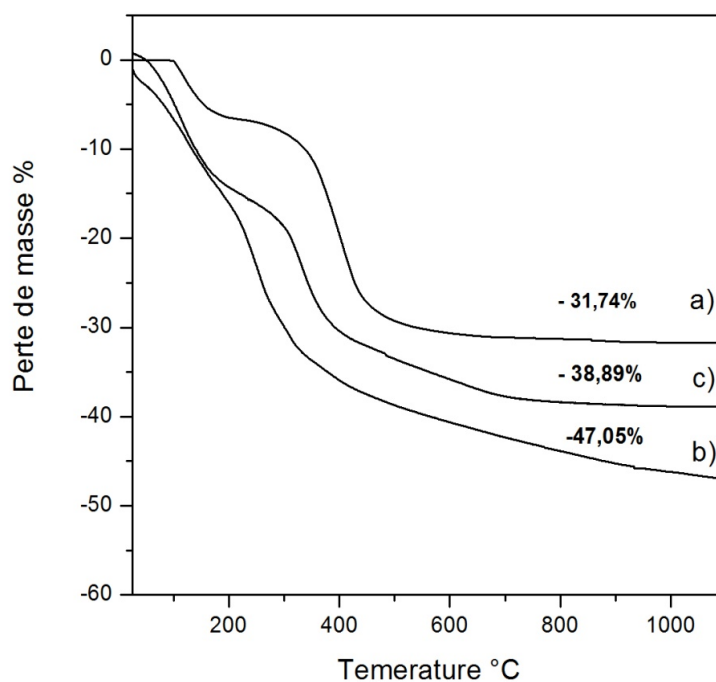
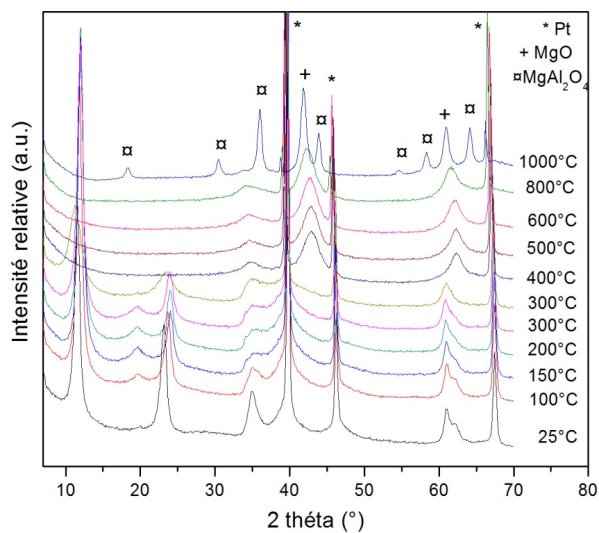


Figure 2.8 : Courbes thermogravimétriques des phases HDL précurseurs a) MgAl-CO_3 , b) CoAl-CO_3 et c) NiAl-CO_3 .

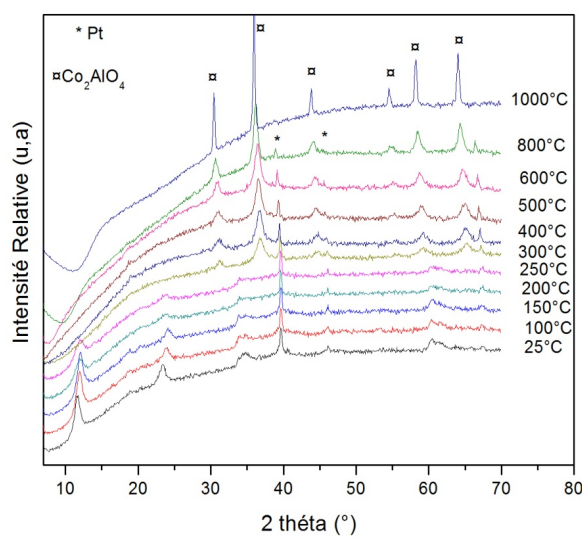
La perte de l'anion intercalé intervient à des températures plus élevées mais présente systématiquement un recouvrement important avec la deshydroxylation. Ce recouvrement est particulièrement marqué pour la phase MgAl-CO_3 qui dès 500°C est quasiment complètement décomposée (94% de sa perte de masse totale). Pour les deux autres compositions, la dernière étape de décomposition se poursuit au-delà de 600°C .

b) Evolution structurale en fonction de la température

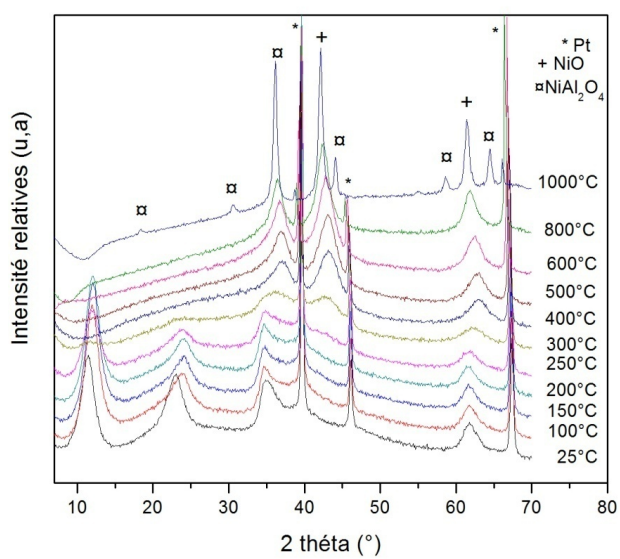
Afin de corréler la décomposition thermique avec les phases formées, l'évolution structurale en fonction de la température est suivie par analyse *in-situ* en diffraction des rayons X sous flux d'air constant. Les diagrammes X sont présentés sur la figure 2.9. Pour les trois phases, le caractère lamellaire est conservé au moins jusqu'à 250°C , à ces températures un léger déplacement des raies $00l$ vers des valeurs supérieures en 2θ est observé, traduisant une contraction de l'espace interlamellaire, liée au phénomène de déshydratation. Seule la phase MgAl-CO_3 maintient sa stabilité au delà de 300°C . L'effondrement de la structure lamellaire (entre 250°C et 350°C) se traduit par la perte de toute information relative à l'empilement des feuillets et se caractérise, en diffraction des rayons X, par la disparition des raies $00l$. La disparition de la raie 110 confirme également dans cette gamme de températures la modification structurale des feuillets. Ces observations coïncident avec les analyses thermogravimétriques, en tenant compte, bien sûr, d'un léger décalage en température. Pour des températures plus élevées nous observons la cristallisation des oxydes $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} : Mg, Ni) puis celle de la phase spinelle ($\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$) pour des températures supérieures à 800°C . Soulignons que dans le cas de la phase CoAlCO_3 , les raies de diffraction de la phase Co_2AlO_4 apparaissent dès 300°C , contrairement aux deux autres phases pour lesquelles entre 300°C et 800°C se forment des phases oxydes et pré-spinelles relativement amorphes. Systématiquement, la cristallinité de ces oxydes mixtes augmente avec la température.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.9: Evolution des diffractogrammes en fonction de la température pour les phases :
a) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, b) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ et c) $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3$.

2.3 LES AEROGELS D'HDL

2.3.1 Obtention des gels

Comme cela a été souligné dans la présentation des aérogels, il est généralement nécessaire afin d'accéder à un aérogel d'élaborer dans un premier temps un gel du matériau désiré pour ensuite pouvoir réaliser un séchage dans des conditions supercritiques en ayant éventuellement recours à un échange de solvant.

Dans les cas des phases HDL, les méthodes de synthèses classiques comme la coprécipitation à pH constant décrite précédemment pour les phases $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3$ conduisent à la formation d'un précipité, qui n'est pas favorable à l'obtention d'aérogels d'HDL.

Aussi afin de pouvoir disposer de gels d'HDL, nous avons dans ce travail utilisé une méthode de coprécipitation rapide appelée également coprécipitation flash. Un tel procédé permet de limiter la croissance cristalline des particules d'HDL et d'accéder à des nanoparticules d'HDL formant un gel physique.

Typiquement les nanoparticules d'HDL ont été préparées par addition rapide de 10 ml d'une solution de sels métalliques 1 M ($\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ 0,66 M avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{AlCl}_3$ 0,33 M) dans 200 ml d'eau simultanément avec 10 ml de solution de NaOH (2 M) et de Na_2CO_3 (0,5 M). L'addition se fait sous agitation magnétique vigoureuse pour assurer l'homogénéité du milieu réactionnel. Une phase HDL intercalée par des ions carbonate étant désirée aucune précaution quant à l'atmosphère de synthèse n'est prise.

Pour le composé Mg_2Al intercalé par des ions chlorure la même procédure a été suivie, excepté que Na_2CO_3 n'a pas été ajouté à la solution alcaline et la réaction a été effectuée sous atmosphère d'azote afin d'éviter la contamination avec les anions carbonate provenant de la dissolution du CO_2 de l'air. De même, pour la préparation de la matrice Mg_2AlDDS , l'ajout a été effectué dans une solution aqueuse 0,1 M de dodecylsulfate (DDS),

en l'absence de Na_2CO_3 et sous N_2 . Après addition complète de la solution de sels métalliques, la suspension a été vieillie pendant 15 min, centrifugée et lavée deux fois avec de l'eau déminéralisée pour éliminer les sous-produits de la réaction.

L'objectif de cette étude étant d'utiliser le séchage supercritique du CO_2 afin d'élaborer des aérogels d'HDL, nous avons effectué après synthèse en phase aqueuse une étape d'échange de solvant. Tout d'abord le gel recueilli après lavage a été redispersé dans un mélange eau/éthanol (50/50), mis sous agitation pendant 10 min, puis centrifugé. La même opération a été répétée mais cette fois-ci avec une solution d'éthanol pure. Le gel alors obtenu est placé dans une autoclave afin de réaliser l'échange avec le CO_2 liquide ainsi que l'extraction du CO_2 en conditions supercritiques. L'équipement utilisé est un autoclave à brides fabriqué par la société Top Industrie. La figure 2.10 correspond à une photo de cet équipement.

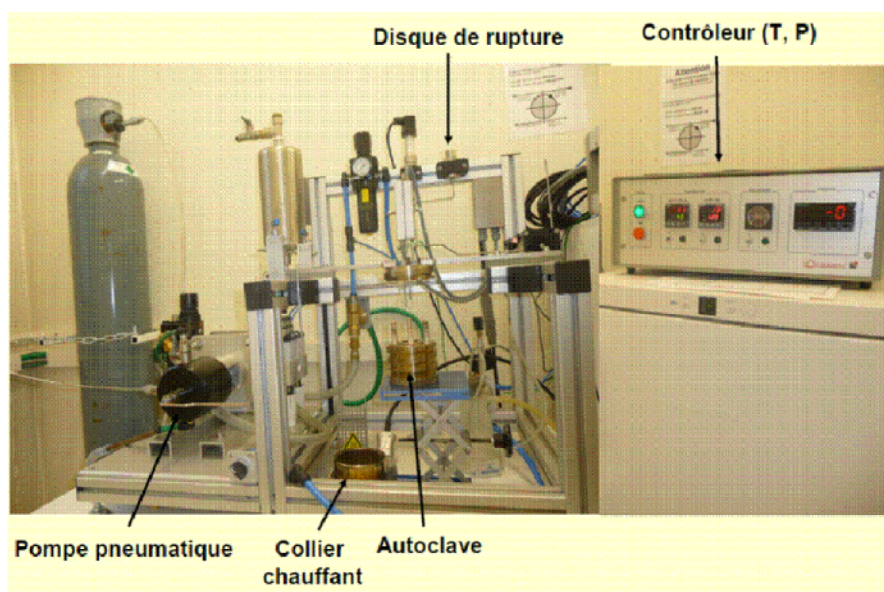


Figure 2.10 : Photo de l'équipement de séchage supercritique utilisé.

Il comprend plusieurs parties :

- un autoclave
- un collier chauffant avec un thermocouple et une grille de protection de l'autoclave

- un bloc de chauffage avec thermocouple
- un vortex qui est un système de refroidissement pour l'autoclave de type cyclone
- un système de prélèvement par vanne double
- une pompe pneumatique qui multiplie environ par 100 la pression d'entrée

Les conditions d'utilisation limites de l'appareil correspondent à 280°C et 20 MPa.

Une fois l'autoclave fermé, il est chauffé puis pressurisé au-delà de la température et de la pression du point critique du CO₂, respectivement $T_C = 31\text{ °C}$ et $P_C = 7,3\text{ MPa}$.

Une étude systématique de l'influence de la température (60°C, 80°C, 100°C et 120°C), de la pression de séchage (8 MPa, 10 MPa et 12 MPa) et du temps (6 h, 8 h et 15 h) n'a pas mis en évidence d'effets notables de ces paramètres expérimentaux sur les composés obtenus. Aussi dans la suite de ce chapitre, la température et la pression d'échange et d'extraction du CO₂ ont été systématiquement fixées respectivement à 80 °C et 10 MPa pour une durée de 6 h. En fin de séchage, la pression a été diminuée lentement à température constante (30 min à 1 h) jusqu'à pression atmosphérique avant que l'autoclave ne soit refroidi à température ambiante, et puisse être ouvert. Notons que les aérogels d'HDL sont systématiquement récupérés sous forme de poudre et non pas comme un monolithe en raison de la nature du gel de départ qui est un gel physique et non pas un gel chimique. Dans la suite de ce chapitre, ces échantillons seront notés $M^{II}M^{III}\text{-X}_{SC}$.

2.3.2 Caractérisation des phases HDL-CO_{3SC}

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $Mg_2Al\text{-CO}_{3SC}$, $Ni_2Al\text{-CO}_{3SC}$ et $Co_2Al\text{-CO}_{3SC}$ obtenus après séchage supercritique de CO₂ (Figure 2.11) présentent les raies de diffraction caractéristiques de la structure des HDL avec une symétrie rhomboédrique. Les paramètres de maille (Tableau 2.4) déterminés par analogie à l'hydrotalcite dans un groupe d'espace R-3m sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par coprécipitation directe et ceux rapportés dans la littérature ^[23]. Des

distances interlamellaires de $0,76 \pm 0,01$ nm confirment l'obtention de matrices HDL intercalées par les ions carbonate. Les tailles des domaines cohérents ont été calculées en utilisant la formule de Scherrer. Quelle que soit la composition de la phase HDL, des domaines cohérents (Tableau 4) de faible taille ont été obtenus correspondant à environ 5 feuillets empilés.

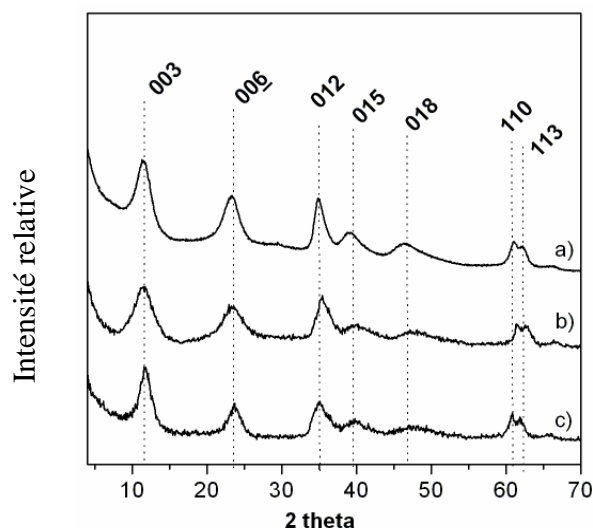


Figure 2.11: Diagrammes de diffraction des rayons X a) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$, b) $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$ et c) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$.

Tableau 2.4 : Composition chimique et propriétés des aérogels de HDL.

Echantillons	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$	n H_2O	Paramètres des mailles (nm)		FWMH $^\circ 2\theta$ / Taille de cristallite (nm)	Taille des Particules (nm)	ζ (mV)
			d	a			
$\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$	2,04	2,2	0,76	0,303	2,3/4 ,4	21 ± 6	17
$\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$	1,97	2,0	0,76	0,302	2,7/3,6	25 ± 10	21
$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$	2,10	1,5	0,75	0,304	2,5/3,8	28 ± 5	24

La figure 2.12 représente les spectres Infra-rouge correspondant aux trois phases $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$, $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$ et $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$. La présence d'une bande intense ν_3 à 1346 cm^{-1} confirme bien pour chaque phase l'intercalation des anions carbonate. Les autres bandes

présentes sur les spectres, sont comparables à celles décrites précédemment pour les phases HDL obtenues par coprécipitation classiques.

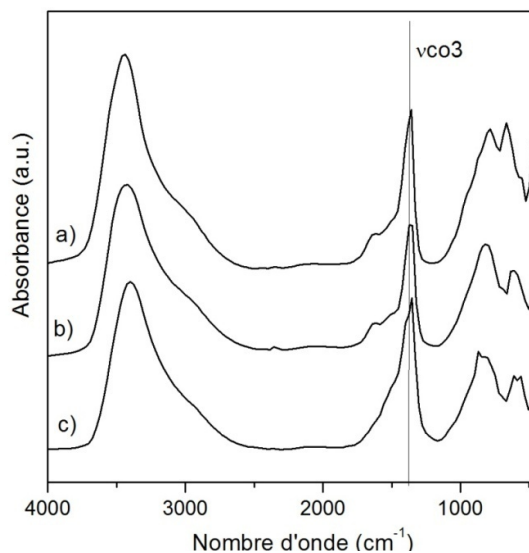


Figure 2.12: Spectres Infra-rouge a) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_{3\text{SC}}$, b) $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_{3\text{SC}}$ et c) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_{3\text{SC}}$.

Il apparaît donc que les modifications des conditions de préparation (« flash ») ainsi que les conditions de température et de pression du séchage supercritique permettent la formation des phases HDL ainsi que le maintien de la structure au cours du séchage.

La figure 2.13 regroupant les clichés MEB et TEM des aérogels HDL montre cependant une profonde modification de la morphologie des phases HDL. En effet la microscopie électronique met clairement en évidence que les matériaux sont alors constitués par un réseau interconnecté ouvert de particules de taille nanométrique comprise entre 15 à 35 nm.

Alors qu'au cours de la coprécipitation à pH constant, la croissance des particules conduit généralement à la morphologie « rose des sables », le séchage supercritique du CO_2 permet d'accéder à un réseau 3D ouvert grâce au maintien partiel de l'intégrité du gel en évitant les forces capillaires et l'agrégation.

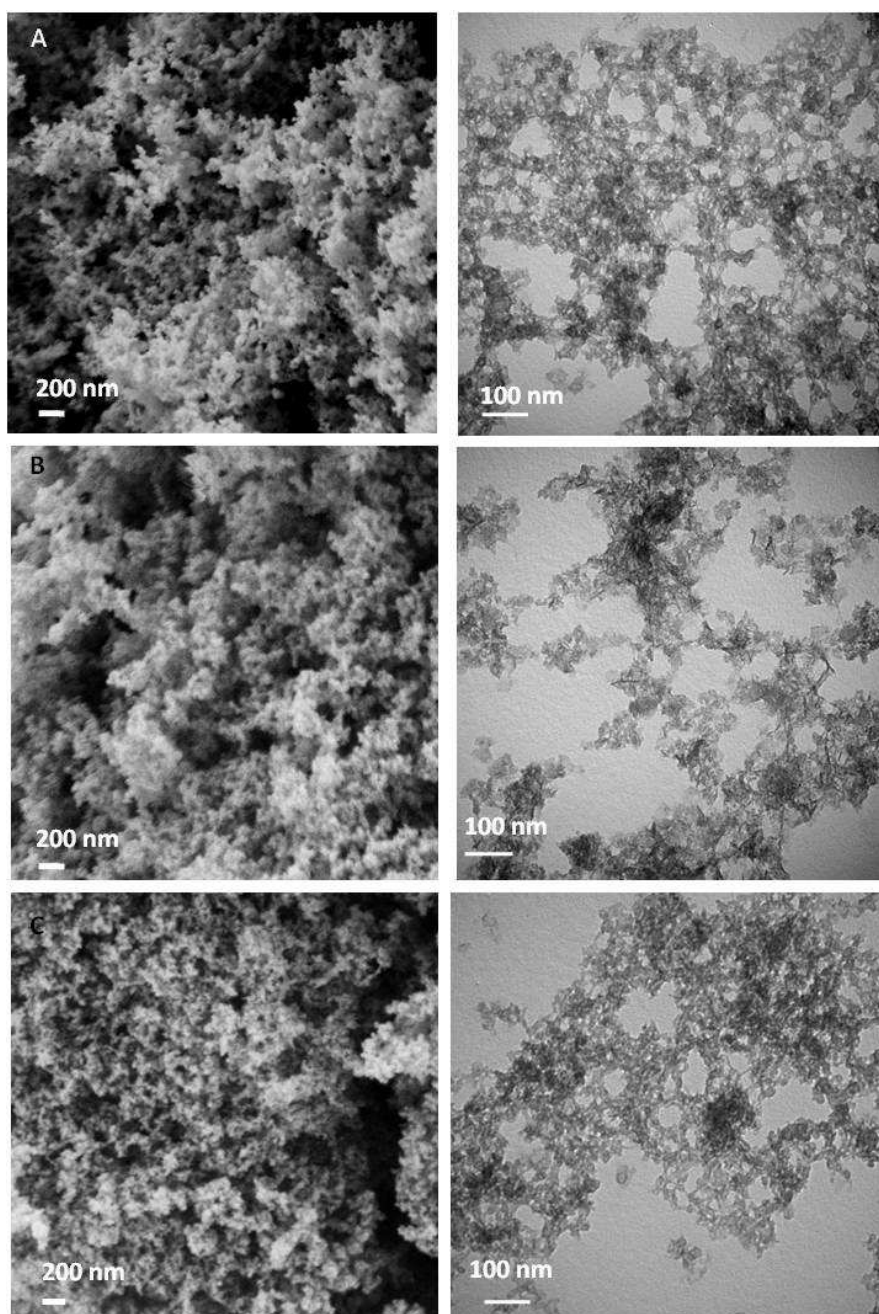


Figure 2.13: Clichés MEB et TEM des phases A) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$, B) $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$ et C) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$.

En outre, la composition chimique des aérogels déduite par analyse EDS (Tableau 2.4), attestant que le rapport $\text{M}^{\text{II}} / \text{M}^{\text{III}}$ dans l'aérogel est proche du rapport impliqué dans le processus de coprécipitation rapide comme cela est généralement observé lors de la coprécipitation à pH constant.

Le potentiel zêta des particules d'HDL est inchangé par le procédé de séchage et des valeurs positives comprises entre 17 et 24 mV ont pu être mesurées. Afin d'accéder aux propriétés texturales des aérogels d'HDL, la surface spécifique et le volume poreux ont été mesurés à l'aide de la technique d'adsorption/ désorption d'azote. Les résultats sont regroupés dans le tableau (2.5) et les isothermes sont présentées dans la figure 2.14.

Tableau 2.5 : Paramètres BET des aérogels d'HDL-CO₃.

Echantillons	Surface (m ² /g)	Volume Poreux (cm ³ /g)
Mg ₂ Al-CO ₃ SC	305	0,974
Ni ₂ Al- CO ₃ SC	356	1,666
Co ₂ Al-CO ₃ SC	250	1,399

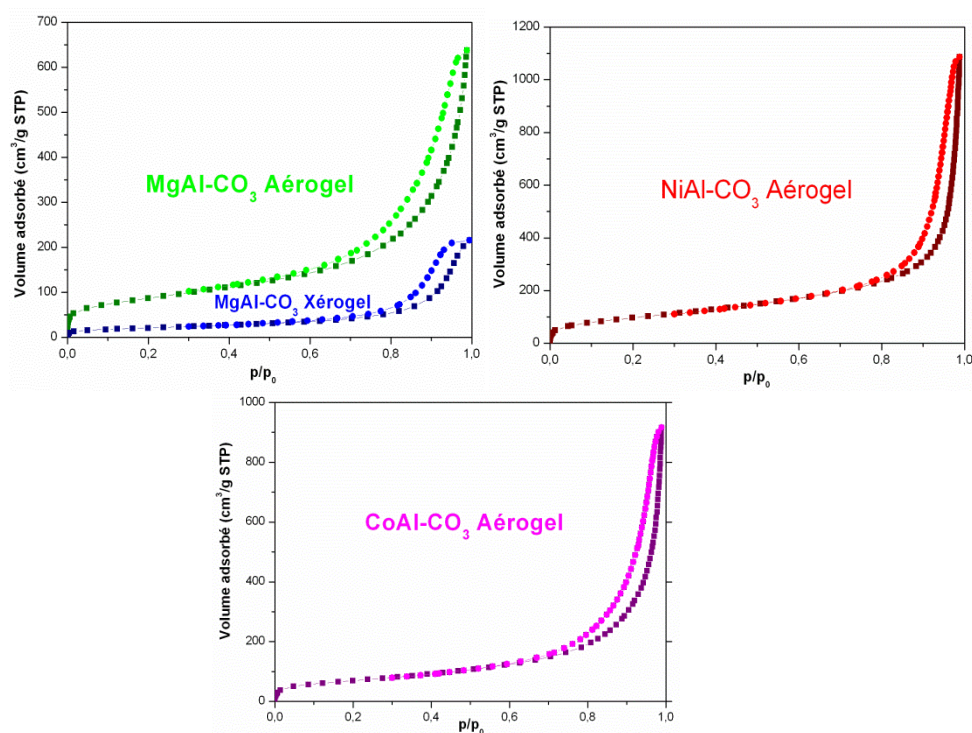


Figure 2.14 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les aérogel d'HDL.

Comme attendu, les aérogels d'HDL carbonate donnent des surfaces spécifiques nettement plus élevées que celles rapportées classiquement (Tableau 2.3), avec des valeurs comprises entre 250 à 356 m²/g.

Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sont de type IV avec des boucles d'hystérésis H3 pour des valeurs élevées de pression relative, caractéristique de la condensation capillaire dans les matériaux contenant des particules en forme de plaquettes. Des volumes poreux élevés ont été mesurés avec une distribution non uniforme de la taille des pores dans le domaine mésoporeux (Figure 2.14).

Ces valeurs de surfaces spécifiques sont également beaucoup plus élevées que celles obtenues parallèlement pour des échantillons dits « xérogels » c'est à dire préparés par la même procédure de coprécipitation flash, mais séchés à l'air. Afin d'illustrer ces résultats, l'isotherme d'adsorption du xérogel obtenu pour la phase Mg₂Al-CO₃ est tracé conjointement avec celui de l'aérogel correspondant (Figure 2.14). Ce résultat confirme bien que c'est l'étape de séchage en CO₂ supercritique qui favorise le maintien de la porosité dans le solide.

Dans un tel procédé, l'utilisation de nanoparticules HDL apparaît comme un paramètre clé pour atteindre les résultats ci-dessus. En effet, des essais effectués dans les mêmes conditions de séchage supercritique mais en utilisant des phases HDL obtenues par coprécipitation classique n'ont pas permis de montrer de morphologie ni de modification des propriétés texturales particulières.

2.3.3 Aérogels d'HDL autres que carbonate

Les matrices HDL présentent une forte affinité envers les anions carbonate ^[2], aussi il est d'un grand intérêt de déterminer la possibilité d'accéder à des aérogels d'HDL intercalés par d'autres espèces que les ions carbonate et ainsi d'évaluer l'affinité des gel d'HDL avec le CO₂ lors du processus de séchage supercritique. Aussi des gels d'HDL Mg₂Al intercalées par du dodécylsulfate (DDS) ou des anions chlorure ont été préparés par coprécipitation rapide

sous atmosphère d'azote (comme décrit précédemment) et soumis à un séchage supercritique de CO_2 .

Les ions chlorure présentent l'intérêt de pouvoir être facilement échangeable dans le domaine interlamellaire et donc de donner des HDL précurseurs intéressants, tandis que le DDS est considéré comme une molécule organique modèle permettant l'obtention d'une phase HDL hybride.

Pour les deux composés, les données de diffraction des rayons X (Figure 2.15) combinées avec la spectroscopie Infra-rouge (Figure 2.16) et l'analyse chimique ont confirmé que des aérogels de phases HDL intercalées par des ions chlorure et des ions DDS sont produits. En effet, en diffraction des rayons X, les raies $00l$ indiquent des distances interlamellaires de 0,78 nm et 2,67 nm, respectivement pour la phase $\text{MgAl-Cl}_{\text{SC}}$ et $\text{MgAl-DDS}_{\text{SC}}$ (Figure 2.15). D'après la littérature ces distances sont caractéristiques des deux ions considérés.

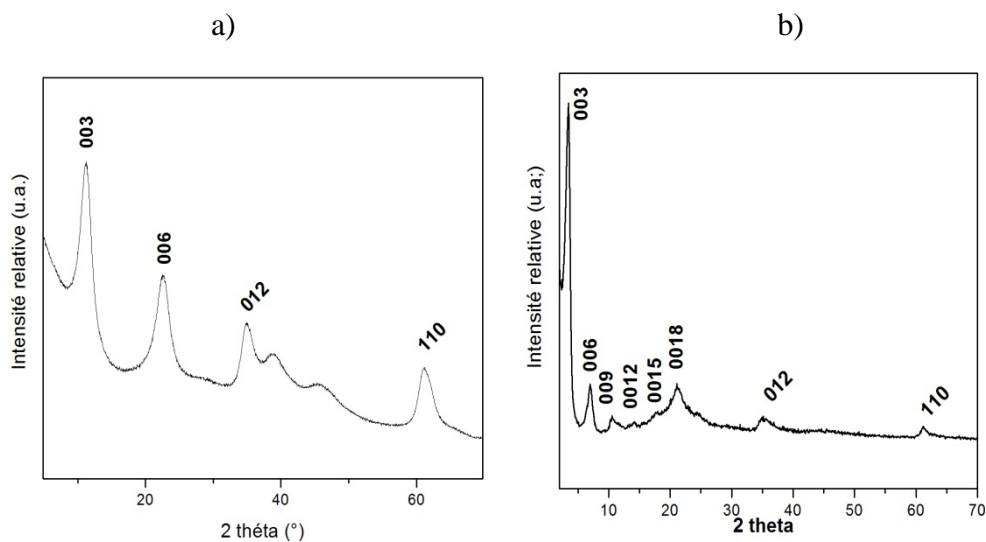
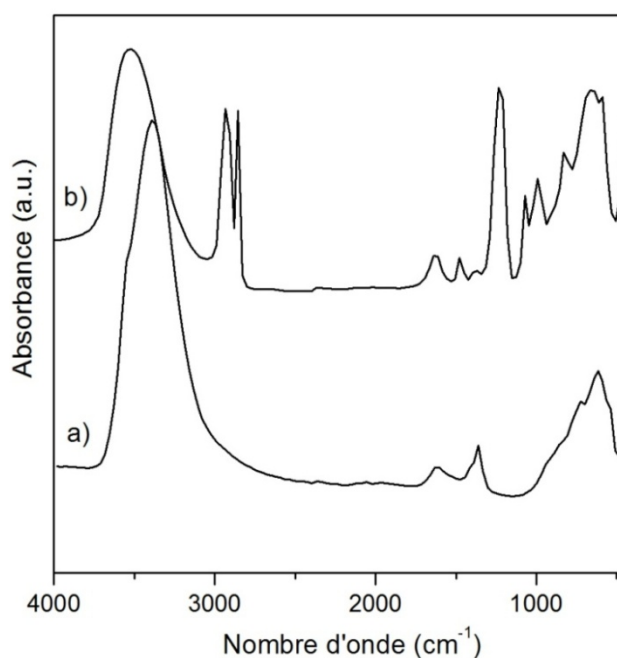


Figure 2.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les phases aérogels a) $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}_{\text{SC}}$ et b) $\text{Mg}_2\text{Al-DDS}_{\text{SC}}$.

Tableau 2.6 : Composition chimique et propriétés des aérogels d' HDL autre que carbonate.

Echantillons	M^{II}/M^{III}	n_{H_2O}	Paramètres des mailles (nm)		FWMH °2 θ / Taille de cristallite (nm)	Taille des Particules (nm)	ζ (mV)	Surface (m ² /g)	Volume Poreux (cm ³ /g)
			d	a					
Mg ₂ Al-Cl _{SC}	1,95	2,1	0,78	0,303	1,9/5,3	32 ± 10	22	295	1.125
Mg ₂ Al-DDS _{SC}	2,02	2,0	2,67	0,303	1,9/5,3	60-145	-9	53	0.34

Parallèlement, la spectroscopie infra-rouge (Figure 2.16) indique clairement dans le cas de la phase chlorure la quasi absence d'ions carbonate dans la phase HDL, du fait de la faible intensité relative de la bande à 1356 cm⁻¹. De même, dans le cas de la phase DDS, la présence des bandes caractéristiques du dodécyl sulfate (telles que les ν CH, ν CH₂ à 2930 et 2844 cm⁻¹ ainsi que la ν -SO₄ à 1217 cm⁻¹) confirme le maintien de l'anion dans le composé, tandis qu'on note l'absence de la bande caractéristique des ions carbonate.

Figure 2.16 : Spectres Infra-rouge a) Mg₂Al-Cl_{SC} et b) Mg₂Al-DDS_{SC}.

De toute évidence, les conditions de séchage supercritique en CO_2 n'ont pas altéré ni modifié la structure et la composition des gels d'HDL (Figures 2.15 et 2.16). Malgré l'affinité des ions carbonate pour les matrices HDL, les conditions utilisées entre autre lors de l'étape d'échange de solvant entre l'éthanol et le CO_2 , ne sont pas en faveur d'un échange anionique. En ce qui concerne les propriétés texturales, la phase $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}_{\text{SC}}$ présente une morphologie et une valeur de surface comparable à celle de la phase $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_{3\text{SC}}$, tandis qu'une diminution significative de la surface spécifique a été observée pour $\text{Mg}_2\text{Al-DDS}_{\text{SC}}$.

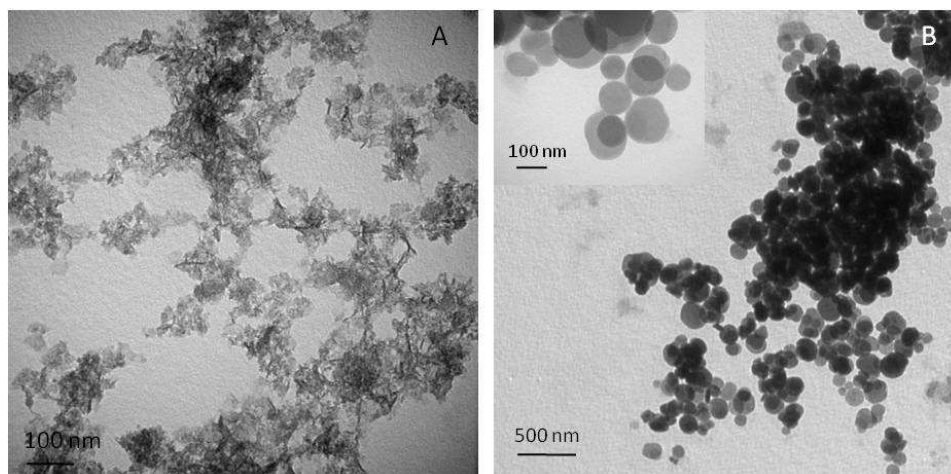


Figure 2.17: Images TEM des aérogels a) $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}_{\text{SC}}$ et b) $\text{Mg}_2\text{Al-DDS}_{\text{SC}}$.

Toutefois, la surface spécifique mesurée apparaît comme relativement élevée pour une phase hybride HDL ($53 \text{ m}^2/\text{g}$). En effet, classiquement lors de la présence d'espèce organique dans le domaine interlamellaire, les surfaces spécifiques des phases hybrides sont inférieures à $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le cas présent, la valeur mesurée est comparable à la valeur rapportée pour des sphères nanostructurées hybrides d'HDL récemment décrites dans la littérature ^[23]. Il est à noter que la présence de queues hydrophobes DDS dans le composé favorisant une adsorption multicouche en surface, induit l'inversion du potentiel zêta (-9 mV) et la formation de

particules sphériques individuelles allant de 60 à 145 nm, qui ne s'associent pas ou peu pour former un réseau 3D.

En résumé, un tel comportement constitue une excellente opportunité d'accéder de manière simple à des aérogels d'HDL de grandes surfaces spécifiques ayant des compositions variées et pouvant être intercalés par des entités organiques fonctionnels.

2.4. PROPRIETES D'ADSORPTION DE L'AEROGEL MgAl-CO_3 VIS-A-VIS DE LA TRYPSINE

Afin d'évaluer l'influence de la nanostructuration des particules d'HDL sous forme d'aérogel, une étude a été menée en collaboration Héli Mansouri, étudiante en thèse en cotutelle avec l'Université 7 Novembre à Carthage (Tunis) sur l'adsorption de la trypsine.

En effet, récemment les matrices HDL ont attiré beaucoup d'attention en tant que structure hôte pour des biomolécules ^[25] principalement pour le développement de procédé de vectorisation, le relargage contrôlé de principes actifs, la biocatalyse ou encore la mise au point de biocapteurs. En effet, les biomolécules sont généralement chargées négativement à pH neutre, aussi les feuillettes HDL chargés positivement sont favorables à leur immobilisation par interactions électrostatiques. De plus, les HDL pouvant être préparés dans des conditions de chimie douce, l'intégrité des biomolécules peut être maintenue lors des procédés d'immobilisation que ce soit par adsorption, par échange anionique, coprécipitation directe ou encore lors de la régénération de phases. Ainsi de nombreux biohybrides à base d'HDL ont été étudiés impliquant en particulier des brins d'ADN, des acides aminés, des polypeptides, des protéines ou encore des biopolymères.

Dans cette partie, nous avons donc étudié et comparé les interactions de la trypsine au cours d'un processus d'adsorption avec des matrices $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ obtenues soit par coprécipitation classique à pH constant soit sous forme d'aérogel et décrites dans le début de ce chapitre.

La trypsine fait partie de la famille des protéases à sérine, c'est une enzyme digestive du suc pancréatique qui a pour rôle de digérer les protéines par hydrolyse de la liaison péptidique. Son site catalytique est fait d'une triade d'acides aminés : sérine-histidine et aspartate. Sa fonction consiste en l'hydrolyse des peptides au niveau de la fonction acide d'un acide aminé lysine ou arginine. La trypsine présente un point isoélectrique (pH auquel la protéine n'a pas de charge nette) de 10,3 et des dimensions de $5 \times 5 \times 8 \text{ nm}^3$. Elle est souvent utilisée comme enzyme modèle dans différents domaines tels que l'industrie alimentaire, l'analyse en spectroscopie de masse en tant que standard, le diagnostic médical ou encore en protéomique.

Le phénomène d'adsorption est l'un des processus les plus couramment utilisés pour l'immobilisation d'enzyme^[26]. Etant une méthode douce basée sur l'établissement de liaisons faibles dites physiques (Van der Waals, électrostatiques, ou liaisons hydrogène) entre la biomolécules et le support, elle évite la dénaturation de l'enzyme. De nombreux paramètres physico-chimiques vont conditionner l'adsorption, comme par exemple le pH, la force ionique, la température ou encore la nature du solvant. Généralement, plus la surface spécifique de l'adsorbant est élevée et plus sa capacité d'adsorption est grande. De nombreux matériaux poreux sont étudiés pour l'immobilisation d'enzymes que ce soient des silices, des silices mésoporeuses, des nanotubes de carbone, des oxydes ou bien des argiles lamellaires.

2.4.1 Expérience d'adsorption

Les réactions d'adsorption sont réalisées par mise en suspension d'une masse $m = 20 \text{ mg}$ de la matrice $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ dans un volume $V = 10 \text{ ml}$ de solution avec une concentration connue de trypsine C_i comprise entre 0 et $6,0 \text{ mg/mL}$. La solution a été agitée à une vitesse constante (500 rpm) pendant 2 heures à une température contrôlée de 20°C . La durée a été préalablement fixée grâce à une étude cinétique ayant mis en évidence l'adsorption de plus de

90% de l'enzyme après une heure de contact, pour une $C_i = 1 \text{ mg/ml}$ de trypsine. Puis, le solide a été isolé par centrifugation ($10000 \text{ tr.min}^{-1}$) et la concentration à l'équilibre de la trypsine C_e dans le surnageant a été déterminée par le suivi spectroscopie UV-Visible à une absorbance $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$.

La différence entre la concentration initiale et la concentration d'enzyme adsorbée par masse d'HDL C_s est donnée par la relation :

$$C_s = ((C_i - C_e) \times V) / m$$

où V est le volume total de solution et m la masse de l'adsorbant.

La figure 2.18 montre les isothermes d'adsorption de la trypsine sur la phase coprecipitée et sur l'aérogel, obtenus en traçant la quantité d'enzyme adsorbée (C_s) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). Les deux isothermes présentent une forme de type L selon la classification de Giles ^[27], classiquement obtenu lors de l'adsorption de protéine sur des supports inorganiques.

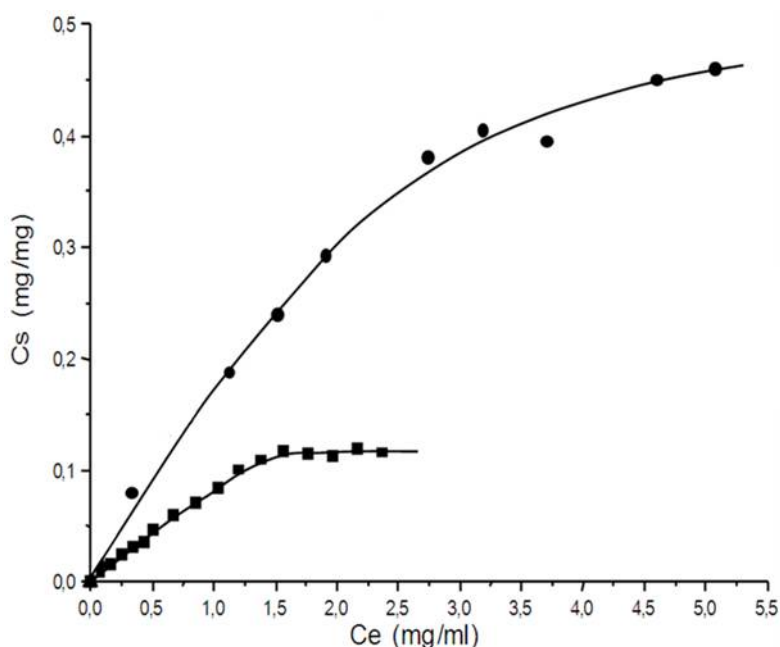


Figure 2.18 : Isothermes d'adsorption de la trypsine par la phase $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ coprecipitée à pH constant ■ et sous forme d'aérogel ●.

Les courbes expérimentales ont été modélisées suivant les deux modèles de Langmuir et Freundlich (Tableau 2.7); bien que la validité de ces modèles ne permettant pas de représenter les différents types d'interaction entre enzyme et HDL, reste discutable.

Tableau 2.7 : Equations des modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle de Langmuir	Modèle de Freundlich
$\frac{1}{Cs} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \cdot \frac{1}{Ce}$	$\log Cs = \log Kf + \frac{1}{n_f} \cdot \log Ce$
<p>Cs = concentration adsorbée (mg /mg)</p> <p>Ce = concentration à l'équilibre (mg/mL)</p> <p>Qmax= capacité théorique d'une monocouche</p> <p>K_L= constante reliée à l'énergie libre d'adsorption</p>	<p>Cs = concentration adsorbée (mg /mg)</p> <p>Ce = concentration à l'équilibre (mg/mL)</p> <p>Kf = Capacité théorique d'une monocouche</p> <p>Nf= constante reliée à l'intensité d'adsorption</p>

Les courbes de régressions linéaires des deux isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich, mettent en évidence que les résultats de modélisation selon Freundlich sont satisfaisants en particulier pour la phase Mg₂Al-CO₃ obtenue par coprécipitation à pH constant. Les résultats de modélisation sont regroupés dans le tableau 2.8. Dans le cas de l'aérogel, la capacité d'adsorption semble excessive comparée à celle adsorbée aux premiers points.

Tableau 2.8 : Paramètres de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la trypsine.

Phase	Freundlich		
	Kf (mg/g)	n _f	R
MgAl-CO ₃	82	1,101	0,999
MgAl-CO ₃ SC	1517	1,270	0,971

Toutefois, la valeur obtenue de C_s pour l'aérogel, qui correspond à la quantité de trypsine par unité de masse d'HDL est environ quatre fois plus élevée que la valeur mesurée pour la matrice classique $MgAl-CO_3$. Il est donc évident que l'adsorption de l'enzyme est grandement améliorée à la surface de l'aérogel d'HDL. Cette tendance peut s'expliquer en particulier par l'augmentation de la diffusion dans l'aérogel d'HDL qui améliore l'accessibilité de l'enzyme à des sites d'adsorption plus nombreux, grâce à une structure ouverte de grande surface spécifique.

2.4.2 Caractérisation des produits après adsorption de la trypsine

Une fois le processus d'adsorption réalisé, les solides recueillis après adsorption ont été analysés. Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 2.19) enregistré après adsorption ne présente aucune modification par rapport au diffractogramme du précurseur aérogel. Ce résultat indique que ni la structure lamellaire de l'HDL ni la nature de l'anion interlamellaire n'ont été altérés au cours du processus d'adsorption.

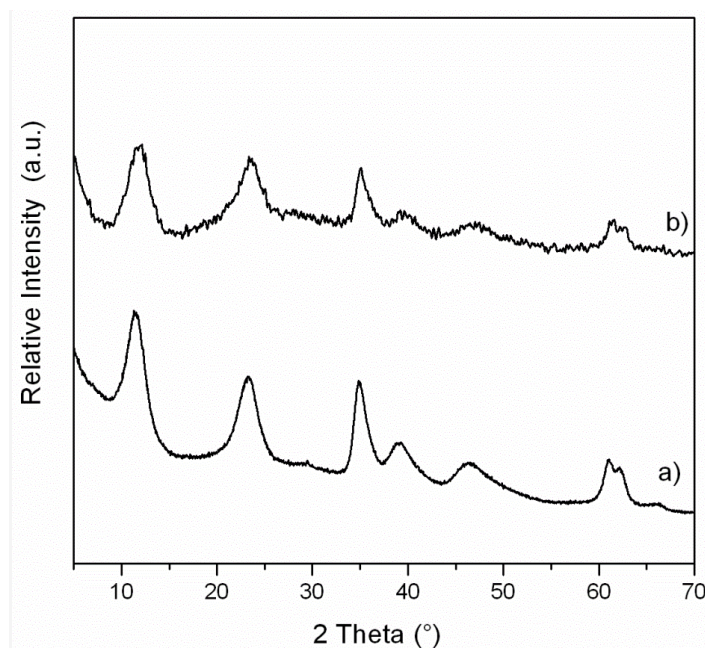


Figure 2.19: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons a) Mg_2Al-CO_{3SC} avant l'adsorption et b) Mg_2Al-CO_{3SC} après l'adsorption de la trypsine.

Toutefois, l'adsorption de la trypsine est bien confirmée par spectroscopie infra-rouge (Figure 2.20). En effet le spectre enregistré après adsorption présente en plus des bandes caractéristiques de la phase HDL carbonate, celles de la trypsine en particulier les bandes de vibration amide à 1644 et 1542 cm^{-1} .

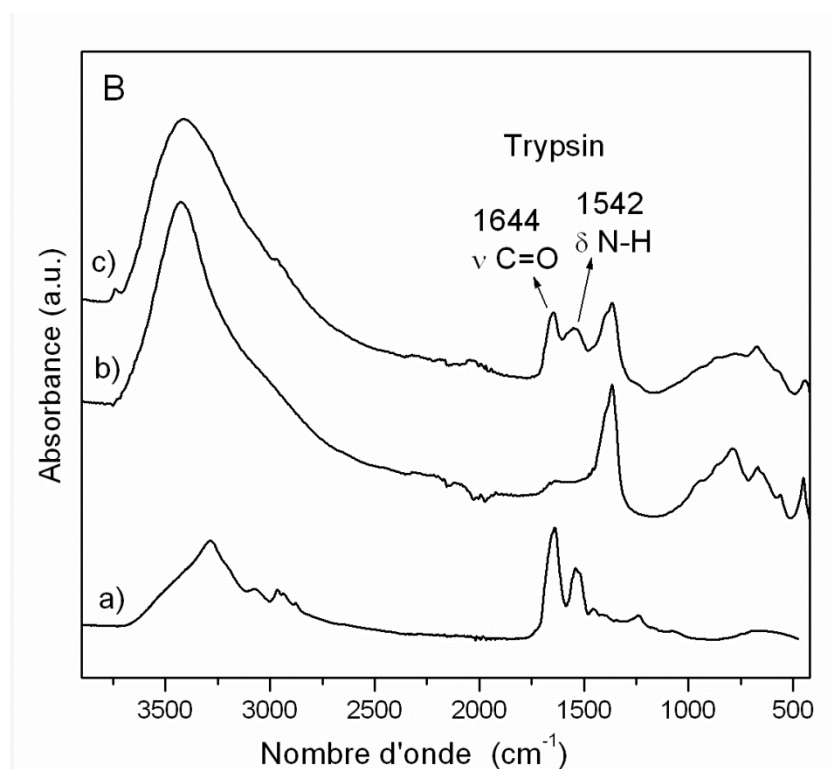


Figure 2.20 : Les spectres Infra-rouge pour les échantillons : a) trypsine pur, b) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$ avant l'adsorption et c) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3\text{SC}$ après l'adsorption de la trypsine.

2.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que parallèlement à la méthode de coprécipitation classique à pH constant, il est possible de développer des réactions de coprécipitation flash, favorables à l'obtention de gels d'HDL de compositions variées. Ces derniers soumis à un séchage en CO_2 supercritique permettent la préparation d'aérogels d'HDL basés sur la formation d'un réseau tridimensionnel ouvert à base de nanoparticules d'HDL.

Les propriétés d'adsorption de ces matériaux HDL nanostructurés ont été testés vis-à-vis d'une enzyme : la trypsine et ont mis en évidence une nette amélioration de la capacité d'adsorption par rapport à une phase HDL classique, ce qui ouvre de larges perspectives pour ces aérogels d'HDL en particulier en tant d'adsorbants pour la rémediation environnemental ou encore le domaine médical.

2.6 REFERENCES

- [1] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 22-45.
- [2] Y. Akimov, *Instruments and experimental techniques*, 46 (2003) 287-299.
- [3] S. S. Kistler, *Nature*. 227 (1931) 741-741.
- [4] J. Phalippou, L. Kocon, *Aérogels : Aspects fondamentaux, Techniques de l'ingénieur*, (2004), AF3609.
- [5] N. Gaponik, A.K. Hermann, A. Eychmüller *J. Phys. Chem. Lett.* 3(2012) 8-17.
- [6] S.S. Kistler, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52-64.
- [7] G. Brunner, H. Baumgärtel, E.U. Franck, W. Grünbein, *Steinkopff Darmstadt, Springer*, New York, (1994).
- [8] J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas, *J. Mat. Sc.* 25 (1990) 3111-3117.
- [9] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Soli.* 145 (1992) 33-40.
- [10] G. W. Scherer, *J. Sol-Gel. Scie. Tech.* 3 (1994) 127-139.
- [11] T. Woignier, G.W. Scherer, *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* 3 (1994) 141-150.
- [12] T. Woignier, *Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels, Thèse de fin d'étude*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France, 1984.
- [13] J. G. Lierop, A. Huizing, W.C.P.M. Meerman, *J. Non-Cryst. Sol.* 82 (1986) 265-270.
- [14] G.W. Scherer, *Freezing gels*, *J. Non-Cryst. Sol.* 155 (1993) 1-25.
- [15] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221-3227.
- [16] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Rev. Chem.* 102 (2002) 4243-4265.
- [17] D. L. Segal, *J. Non Cryst. Solids.* 63 (1984) 183 – 191.
- [18] S. Miyata, *Clays. Clay. Min.* 31(1983) 305-311.
- [19] M. Naciri Bennani, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 498-509.
- [20] M. Kaneyoshi, W. Jones, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 805–811.
- [21] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, *Clays. Clays. Miner.* 43(1995) 427-432.
- [22] W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352-359.
- [23] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61-120.
- [24] P. Gunawan, R. Xu, *Chem. Mater.* 21(2009) 781-783.
- [25] C. Mousty, V. Prevot, *Anal. Bioanal. Chem.* 405(2013) 3513–3523.
- [26] K. Ralla, U. Sohling, K. Suck, F. Sander, C. Kasper, F. Ruf, T. Scheper, *Colloids Surf B Biointerfaces.* 87(2011) 217-225.
- [27] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.

CHAPITRE III

Préparation et propriétés de phases hybrides et nanocomposites HDL-Alginate

3.1. LES NANOCOMPOSITES ET MATERIAUX HYBRIDES

3.1.1 Généralités

Selon la définition retenue par Kelly [1] un matériau composite est composé d'un agencement d'au moins deux phases distinctes. Cette définition, très large, convient à n'importe quel matériau polyphasique quelle que soit la nature des phases qui le composent (organique, céramique, métallique), et quel que soit leur mode de cohésion, de sorte qu'un béton armé, ou une structure osseuse rentrent dans le cadre de cette définition. Kelly définit aussi les nanocomposites comme des matériaux composites dans lesquels au moins l'une des phases le constituant a une taille inférieure à une centaine de nanomètre.

Parallèlement, Sanchez [2] définit les matériaux hybrides organique-inorganique comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une des composantes dans un domaine de taille nanométrique allant de quelques Å à quelques dizaines de nanomètres. Il existe donc un certain recouvrement entre les deux termes nanocomposites et matériaux hybrides.

Ces vingt dernières années, la combinaison d'une phase minérale et d'une autre organique, moléculaire ou macromoléculaire a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique. Les systèmes hybrides constituent ainsi une nouvelle classe de matériaux. Le fait que les chercheurs concernés soient issus d'horizons multiples : chimistes organiciens, minéralistes, polyméristes, physiciens des matériaux, mécaniciens ou encore biologistes, souligne le caractère pluridisciplinaire de ce domaine de recherche. Cette pluridisciplinarité se retrouve dans la variété des applications potentielles de ces nouveaux matériaux ^[3].

Souvent dans les matériaux hybrides, les propriétés observées ne résultent pas uniquement de la somme des propriétés de chacune des composantes, une forte synergie est attendue du fait de la présence d'une interface organique-inorganique étendue. D'un point de vue chimique, cette association permet l'obtention de matériaux bifonctionnels, alliant les

propriétés chimiques des deux partenaires. Cette combinaison est aussi envisagée pour modifier les propriétés physico-chimiques du support minéral (propriétés de surface, propriétés d'adsorption, hydrophobicité) ou bien pour immobiliser et stabiliser des espèces organiques ou biologiques.

La synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique, les systèmes catalytiques ^[4], le domaine médical ou pharmaceutique ^[5]. La notion de (nano) matériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir. Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure 3.1, selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (mésos- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

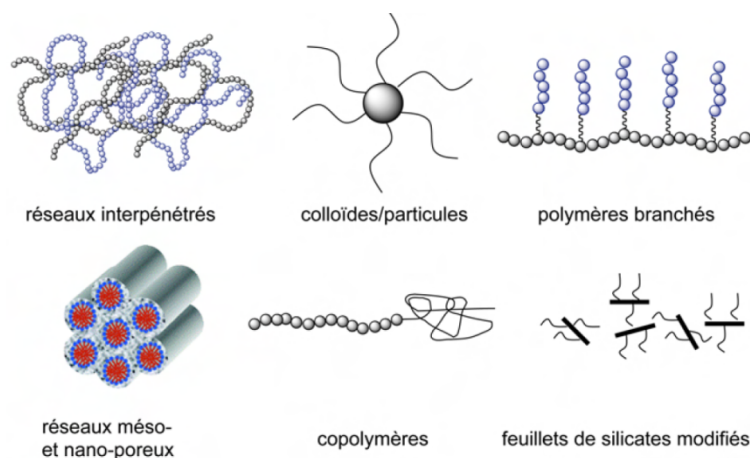


Figure 3.1: Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

3.1.2 Les bionanocomposites

Face à la demande croissante en matériaux performants, l'une des possibilités en science des matériaux est de s'inspirer des biominéraux présent dans la nature et qui disposent souvent de propriétés remarquables. Ces biominéraux sont souvent basés sur une association étroite entre composantes organique et inorganique. C'est le cas par exemple pour la nacre, formée par l'association de nanoparticules inorganiques d'aragonite (CaCO_3) empilées et d'un biopolymère, la conchyline. Le biopolymère bien que présent en faibles proportions (5%) confère au matériau final d'excellentes propriétés mécaniques (Figure 3.2).

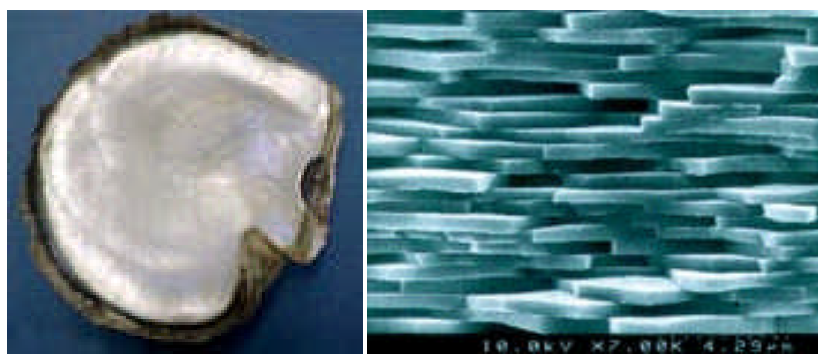


Figure 3.2 : Image d'une coquille de l'huître *Pinctada margaritifera* et structure de la nacre (Photos : E. Lopez/MNHN/CNRS).

Afin de mimer de telles propriétés, de nombreuses études visent à accéder à des compositions proches impliquant une nanostructuration entre composante organique et inorganique. Lorsque cette association s'effectue à l'échelle nanométrique en impliquant des macromolécules d'origine naturelle, on parle alors de bionanocomposites. Outre les caractéristiques propres aux nanocomposites en général (amélioration des propriétés mécaniques, meilleure stabilité thermique, propriété de barrière aux gaz), les bionanocomposites présentent l'avantage d'être biocompatibles, biodégradables et dans certains cas de posséder des propriétés fonctionnelles intrinsèques liées soit à la partie organique, soit inorganique.

De nombreuses associations sont possibles et ont déjà été décrites pour des applications variées tant pour le développement de biomatériaux (ingénierie tissulaire, relargage contrôlé de principe actifs, vectorisation...), d'adsorbants ou de matériaux pour le diagnostic. Certaines études envisagent plus spécifiquement le remplacement des polymères issus de l'industrie pétrolière par des biopolymères afin de faire face à l'extinction des ressources pétrolières. De nombreuses biomacromolécules extraites d'espèces naturelles sont actuellement utilisées tels que l'amidon, la cellulose et l'acide polylactique mais aussi des polysaccharides ^[6].

3.2 LES ALGINATES

3.2.1 Généralités

Les alginates, sont des biopolymères présents dans tous les types de Phéophycée (algues brunes) sous forme d'acide alginique. Ce sont des polysaccharides structuraux, ils offrent à l'algue sa rigidité et permettent d'éviter son dessèchement lors de l'exposition à marée basse. On les trouve dans le *mucilage* des algues brunes, sous forme d'un sel insoluble. Ils peuvent parfois représenter jusqu'à 40% de l'extrait sec de ces algues. La production industrielle d'alginate actuelle est d'environ 30,000 tonnes par an, soit moins de 10% du volume total des algues d'origine naturelle disponible chaque année. Si l'on ajoute à cela la possibilité de cultiver ces algues, alors les ressources pour une utilisation industrielle seraient considérables.

L'alginate produit à grande échelle trouve ses applications principales dans le domaine de l'alimentaire, ce qui représente environ la moitié de la production. Il est utilisé pour ses propriétés colloïdales en tant qu'épaississant, agent filmogène, gélifiants, stabilisant, etc. Il existe bien d'autres applications comme le montre le tableau 3.1, telles que les matériaux d'empreinte dentaire, la protection des fruits frais, la préservation des racines des arbres avant plantation, etc.

Tableau 3.1: Quelques utilisations de l'alginate dans l'industrie

Domaine d'application	Rôle
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production de Céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmaceutique et biotechnologies	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, dermatologies et guérison des plaies empreintes dentaires
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression, bons contrastes et couleurs des motifs imprimés

3.2.2 Composition chimique de l'alginate

L'acide alginique est un polysaccharide constitué de deux unités acides uroniques^[7, 8, 9]: l'acide D-mannuronique (M) et son épimère en C5, l'acide L-guluronique (G) liés par des liaisons glycosidiques à -(1-4) et á-(1-4), selon un enchaînement régulier de trois types de blocs^[10] (Figure 3.3) :

- des blocs homopolymères de résidus d'acide mannuronique, notés –M-M-M-
- des blocs homopolymères de résidus d'acide guluronique, notés –G-G-G-
- des blocs de résidus d'acides mannuronique et guluronique, notés –M-G-M-G-

Il a été montré que les propriétés physiques de l'alginate dépendent de la proportion relative des 3 types de bloc^[12]. La présence et la teneur en unités uroniques sont déterminées par l'origine des algues dont l'alginate est extrait. Le rapport M/G dépend donc de l'espèce d'algues et de la nature des traitements biochimiques^[13], il est généralement compris entre 0,25 et 2,25.

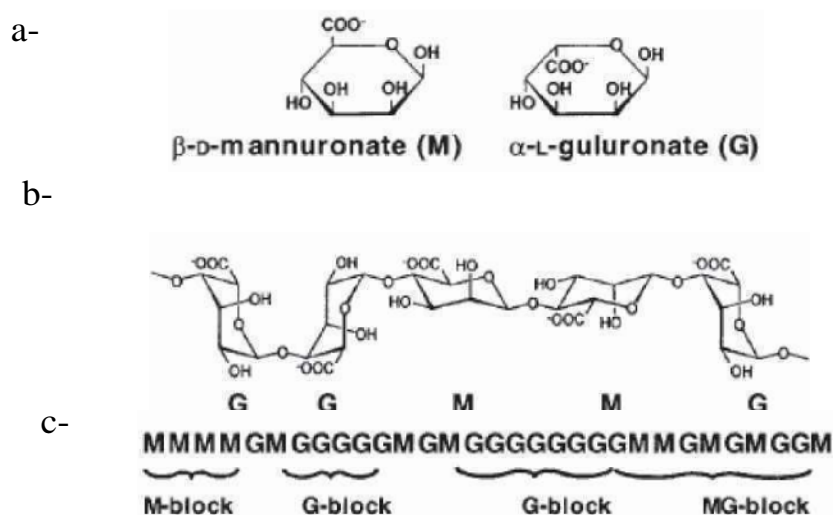


Figure 3.3 : a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate ^[11].

3.2.3 Propriétés de réticulation

Les alginates ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères mannuronate (M) ou guluronate (G) des chaînes d'alginate. Les cations Ca^{2+} sont les plus employés ^[14] mais les cations divalents Ba^{2+} , Sr^{2+} ^[15], Co^{2+} et Cu^{2+} , ^[16, 17] ou les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} sont aussi utilisés ^[18, 19]. On peut noter que les cations Mg^{2+} ne permettent pas la formation d'un gel, le sel d'alginate de magnésium étant soluble dans l'eau. L'affinité des chaînes d'alginate pour les cations responsables de la formation du réseau dépend de la nature des cations et du monomère, M ou G, impliqué. Par exemple, les ions Ca^{2+} présentent une affinité marquée pour les blocs G par rapport aux blocs M ^[20, 21, 16]. Cette différence d'affinité disparaît lorsque des ions Cu^{2+} sont utilisés à la place des ions Ca^{2+} ^[22].

Par ailleurs, les motifs M et G jouent des rôles différents au sein du gel ; ses propriétés physiques dépendent donc du rapport M/G , de la quantité et de la répartition des motifs M et G en blocs MM ou GG ou en blocs hétérogènes MG. Ainsi, les blocs MM forment des structures en ruban souple, conférant au gel une certaine élasticité, et les blocs GG forment des zones de jonction rigides. Le matériau final peut donc être plus ou moins élastique ou mécaniquement résistant selon l'alginate utilisé.

Le mécanisme de gélification de l'alginate a fait l'objet d'une étude approfondie par différentes équipes. Stokke et al ^[23] ont utilisé des études de rhéologie et de diffusion des rayons X aux petits angles pour observer la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification ; l'interaction calcium/polysaccharide a été simulée à l'aide des modèles de dynamique moléculaire pour observer la conformation des chaînes de polysaccharide en présence et en l'absence de cations calcium ^[24, 25]. Le mécanisme proposé consiste en une transition conformationnelle des chaînes d'alginate après addition des cations multivalents à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passant de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées. L'association de ces deux chaînes se fait par un mécanisme coopératif : la fixation d'un cation dans un bloc GG facilite la capture d'un second cation au sein du même bloc entre les deux chaînes impliquées ; ce mécanisme mène à la formation de zones de jonction au niveau des blocs GG. Par la suite, la gélification se poursuit par une agrégation des zones de jonction en domaines étendus (Figure 3.4).

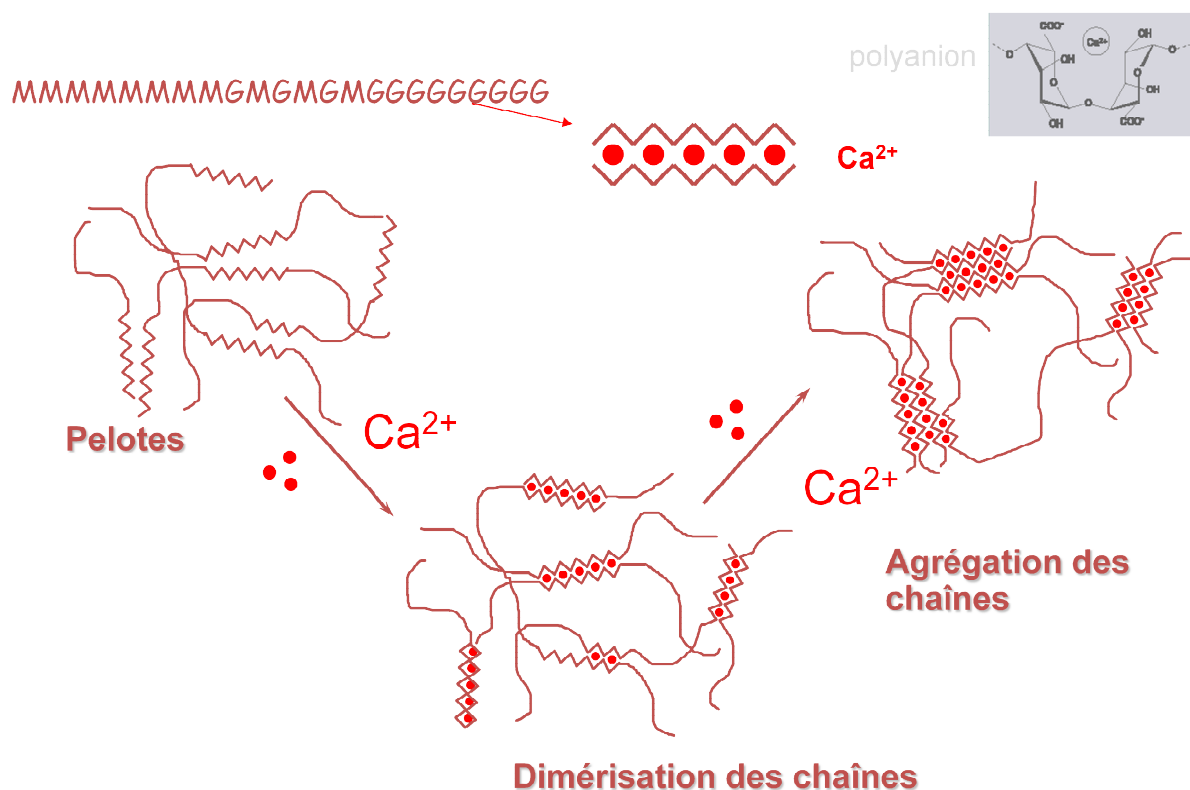


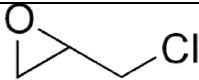

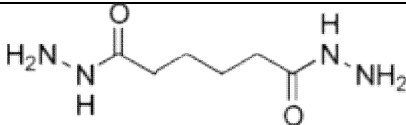
Figure 3.4: Schéma du mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium ^[26].

Bien que la gélification ionotropique soit le moyen le plus répandu pour préparer des gels d'alginate, le besoin de moduler les propriétés physiques, en particulier le comportement mécanique des gels, a conduit à l'utilisation de réticulants chimiques.

Les réticulants chimiques utilisés sont de nature variée, mais possèdent des traits communs : deux fonctions réactives distinctes, de façon à pouvoir réagir avec deux chaînes différentes et un squelette carboné souple afin de conférer au gel une certaine élasticité au niveau des zones de jonction ^[27].

Généralement, un gel d'alginate de calcium est utilisé comme précurseur lors de la préparation de ces gels. Ceci permet de conserver la forme macroscopique obtenue lors de la phase de gélation ionotropique. Parmi les réticulants couramment utilisés, on trouve l'épichlorohydrine, le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazine (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Structure des réticulants chimiques classiquement utilisés pour former des gels d'alginate.

Epichlorohydrine	Glutaraldéhyde	Acide adipique dihydrazine
		

Ces différents constituants réagissent au niveau des zones de jonction déjà établies où deux monomères G sont rapprochés autour d'un cation divalent. Les fonctions réactives des réticulants réagissent alors avec les fonctions carboxylate ou hydroxyle des monomères G, selon la nature de l'agent réticulant (Figure 3.5)

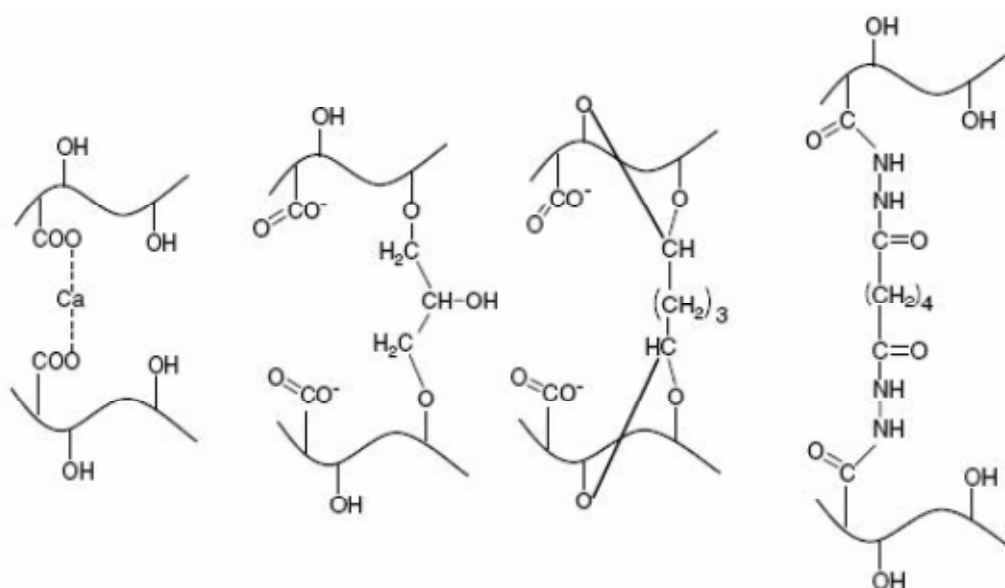


Figure 3.5 : Réticulation de l'alginate, d'après ^[28]. Le réticulant est, de gauche à droite : cations Ca^{2+} , épichlorohydrine, glutaraldéhyde et acide adipique dihydrazine.

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de taille variable ^[29, 30], des films d'épaisseur contrôlée ^[31] ou des fibres ^[23]. Les billes d'alginate sont utilisées en particulier pour des procédés de dépollution,

d'immobilisation de catalyseurs ou biocatalyseurs (enzymes, bactéries), elles ont même suscitées récemment un vif engouement en gastronomie moléculaire.

3.2.4 Préparation des billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

- **La synthèse par extrusion** ^[32, 33]: une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.
- **La gélification d'un aérosol** ^[34]: cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.
- **La synthèse en microémulsion** ^[35, 36]: cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles.

3.3 BIONANOCOMPOSITES A BASE D'HDL ET D'ALGINATE

Dans la littérature, différents travaux portent sur l'association entre alginate et matrices HDL afin d'accéder à des bionanocomposites. En effet, en tant que charges inorganiques, parmi les nombreux matériaux étudiés (silice, carbonates...), les argiles et en particulier les HDL de part leur caractère bidimensionnel et leurs propriétés intrinsèques sont particulièrement intéressants ^[37, 38].

Une première approche consiste à réaliser l'élaboration d'un matériau hybride dans lequel l'alginate chargé négativement à pH neutre est intercalé au sein de la matrice lamellaire HDL^[39,40]. Dans ce cas l'alginate, mais également d'autres biopolymères tels que la pectine, les κ - et ι -carraghenan sont dissouts dans une solution aqueuse, dans laquelle est directement réalisée la coprécipitation d'une phase HDL par ajout simultané d'une solution contenant les sels métalliques et d'une solution de NaOH. Dans le cas de l'alginate, l'intercalation du biopolymère à haut poids moléculaire au sein de la structure lamellaire se traduit par une distance interlamellaire de 1,32 nm. Ces phases HDL-alginate hybrides se sont révélées particulièrement intéressantes pour le développement de capteurs potentiométriques pour la reconnaissance des ions Ca^{2+} . Il a également été montré qu'une phase ZnAl HDL-Alginate intercalée était une matrice d'immobilisation de choix pour la polyphenol oxydase et le développement d'un biocapteur pour la détection du phénol^[41].

Parallèlement afin de mieux définir la structure des alginates localisés entre les feuillets d'HDL, Anderson et al. ont simulé à l'aide de la dynamique moléculaire une phase HDL MgAl- intercalée par des alginates possédant des longueurs de chaînes différentes^[42]. La figure 3.6 représente l'orientation trouvée pour quatre dodécamères d'alginate intercalés dans une phase HDL.

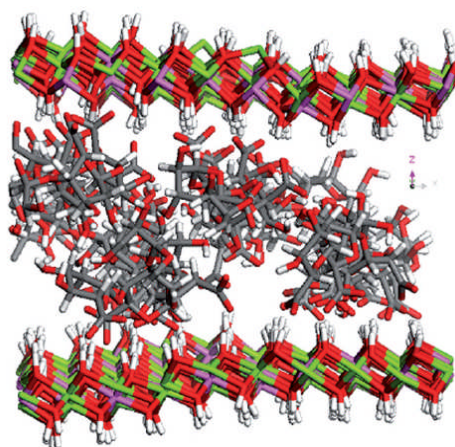


Figure 3.6 : Simulation par dynamique moléculaire de l'arrangement de quatre dodécamères d'alginate dans le domaine interlamellaire d'une phase HDL^[43].

Soulignons que la coprécipitation d'HDL en présence d'alginate ne conduit pas systématiquement à une phase HDL intercalée par le biopolymère. Dans ce cas, l'alginate joue plutôt le rôle d'agent structurant comme cela est souvent observé en biominéralisation. Li et al. ont par exemple décrit l'obtention par la méthode urée, de nanostructures d'HDL NiAl-CO_3 induite par la présence d'alginate dans le milieu réactionnel. En variant les paramètres de synthèse, et en particulier les conditions du traitement hydrothermal et les concentrations, il est possible de moduler le type de nanostructures obtenues. Le mécanisme proposé par les auteurs est reporté figure 3.7^[44]. Cette stratégie à pas la suite était étendue à l'obtention de films nanostructurés à la surface d'un substrat en silicium sulfonaté^[45].

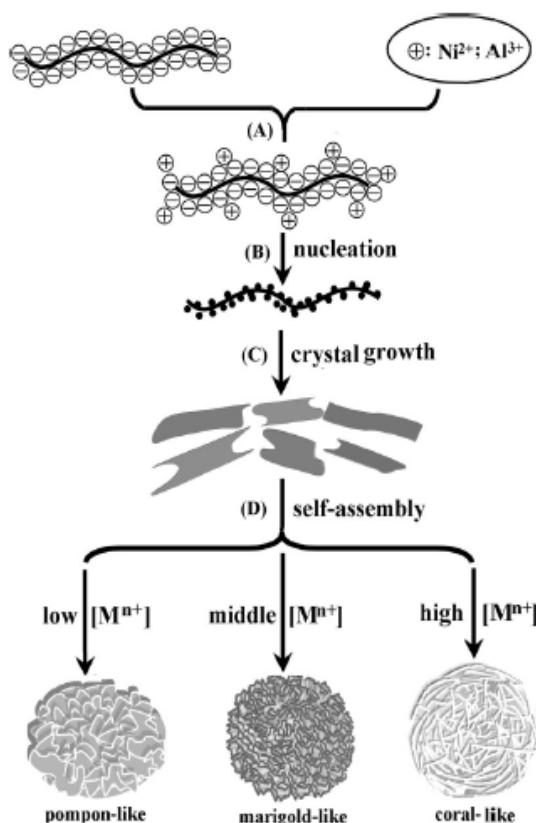


Figure 3.7 : Représentation schématisée du mécanisme de formation des nanostructures des phases HDL NiAl en présence d'alginate^[44].

Une seconde approche consiste à élaborer un bionanocomposite HDL-Alginate dans lesquels les particules d'HDL sont cette fois-ci dispersées dans la matrice de biopolymère. La préparation se fait par simple mélange des deux composantes suivi ou non d'une étape de réticulation.

Ainsi par exemple des films nanocomposites à base d'Alginate et de dextrine en tant que matrice polymère et une phase Mg_2Al Stéarate comme charge minérale ont été élaborés. La procédure utilisée consiste à broyer les différents constituants avant de les disperser dans un mélange eau/éthanol/glycérol à 78°C. Les films obtenus après étalement et séchage de ce mélange présentent des propriétés mécaniques et barrières améliorées. Cette stratégie a également été mise en œuvre pour la fabrication d'électrodes modifiées à base d'HDL et de biopolymères (chitosan, alginate...) et le développement de capteurs ampérométriques du glucose ^[46] et de biocapteurs ampérométriques pour la détection de composés phénoliques ^[47,48]. Dans ce dernier cas, de la polyphénol oxydase est ajoutée au mélange initial avant la formation du film. La présence de biopolymères permet ainsi d'améliorer la biocompatibilité et les propriétés d'adhésion des films.

Par ailleurs, Aranda et al. ont développé un système de relargage contrôlé de principes actifs en réalisant la dispersion de particules d'HDL intercalées par de l'Ibuprofène dans une solution à 2% en alginate de sodium. La zéïne, une protéine hydrophobe de maïs est également ajoutée au système afin de contrôler et ajuster les propriétés de relargage final du système. Des billes d'alginate contenant l'HDL sont alors facilement obtenues par simple ajout goutte à goutte de la solution d'Alginate/HDL-ibuprofène/Zéïne dans une solution de $CaCl_2(5\%)$ ^[49].

Une approche similaire a été utilisée par Kim et al ^[50] pour développer un système efficace pour le piégeage d'ions phosphate. Dans ce cas là, les oxydes mixtes obtenus par calcination d'une phase HDL $MgAl-CO_3$ sont dispersés dans une solution d'alginate de

sodium, puis ajoutés à l'aide d'une seringue dans une solution de chlorure de calcium. Des billes d'alginate comprenant entre 2 et 10 % d'HDL d'environ 4 mm sont ainsi obtenues.

3.4 PREPARATION ET CARACTERISATION DE PHASES HDL HYBRIDES INTERCALEES PAR L'ALGINATE

3.4.1 Conditions de Synthèse des phases HDL-Alginate hybrides

Dans un premier temps la préparation des phases HDL hybrides Mg_2Al et Ni_2Al intercalées par l'alginate a été réalisée par coprécipitation directe en présence du biopolymère^[51]. La quantité du biopolymère a été optimisée à 4 fois la teneur en cations Al^{3+} , qui définit la capacité d'échange anionique de l'HDL.

Ainsi, 1,82 g (10^{-2} mol) d'alginate de sodium (MWE 182 g/mol, Acros Organics, NJ, USA) a été dissous dans 500 ml d'une solution d'eau décarbonatée et placée sous agitation pendant 1h. Ensuite une coprécipitation à pH constant est réalisée au sein de cette solution par ajout goutte à goutte, d'une solution contenant $5 \cdot 10^{-3}$ mol de $M^{II}Cl_2$ ($M^{II} = Mg$ et Ni) et $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de $AlCl_3$. Simultanément afin de maintenir le pH constant à 10,0 une solution de soude NaOH (1 M), est ajoutée grâce à un régulateur de pH. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote afin d'éviter toute contamination par les ions carbonate et agitation vigoureuse. Après addition, la suspension est laissée sous agitation pendant 24 h. Les produits ont ensuite été centrifugés et lavés trois fois à l'eau décarbonatée et séchés à 40 °C.

3.4.2 Caractérisation des matériaux

3.4.2.1 Diffraction des Rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X des produits obtenus sont représentés figure 3.8 et comparés aux phases HDL intercalées par des ions carbonate. Les phases obtenues en présence de l'alginate présentent les raies 012 et 110 caractéristiques de la structure HDL dans un réseau hexagonal R-3m avec une symétrie rhomboédrique. Les

paramètres de maille des différentes phases sont reportés dans le tableau 3.3. Ceci confirme que la présence du biopolymère dans le milieu réactionnel n'inhibe pas la formation des feuillets d'HDL via par exemple des réactions de complexation des cations métalliques.

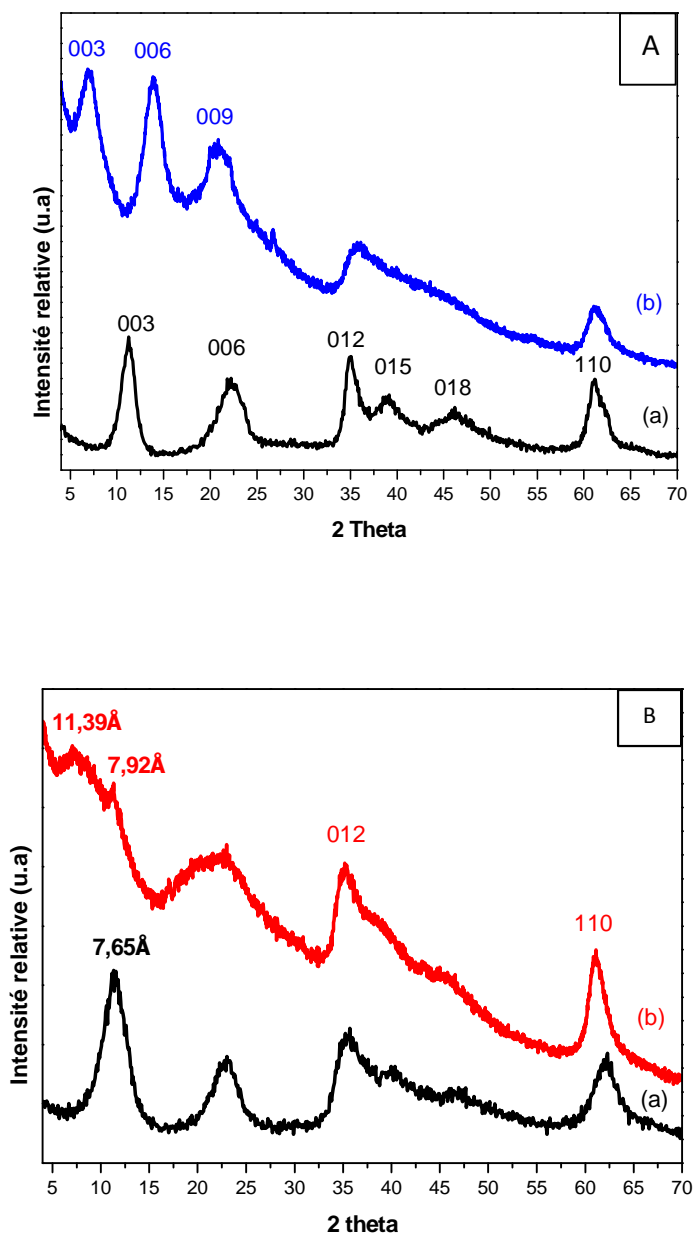


Figure 3.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de A (a) MgAlCO₃ et (b) MgAl-Alginate et B (a) NiAl-CO₃ et (b) NiAl-Alginate.

Tableau 3.3 : Paramètres de maille des différentes phases.

Echantillons	$d_{003}(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$d_{110}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
HDL MgAlCO₃	7,6	22,8	1,497	2,994
HDL MgAlAlg	13,2	39,6	1,517	3,034
HDL NiAlCO₃	7,6	22,8	1,497	2,994
HDL NiAlAlg	11,4	34,2	1,485	2,97

De plus, la présence de raies de diffraction $00l$ à des valeurs faibles en 2θ traduit une augmentation de l'espace interlamellaire comparativement à la phase HDL-CO₃ ($d = 7,6$ Å) vers des valeurs de 13,2 et 11,4 Å respectivement pour la phase MgAl- et NiAl-. Soulignons que ces raies sont larges et mal définies, ce qui met en évidence un désordre important dans le domaine interlamellaire lié à l'incorporation du biopolymère entre les couches HDL. A partir des distances interlamellaires observées, il est possible par un calcul simple de déterminer la distance disponible ou hauteur de galerie. Une méthode de calcul reportée dans la littérature pour les phases HDL hybrides consiste à soustraire à la distance interlamellaire :

- la valeur moyenne de l'épaisseur du feuillet (2,1 Å)
 - deux fois la valeur des liaisons hydrogène correspondant aux interactions entre le plan d'oxygène des fonctions anioniques et le plan d'oxygène du feuillet ($2 \times 2,7$ Å)
- soit $h = d_{\text{inter}} - 7,5$ Å

Dans notre cas, les hauteurs de galerie correspondent donc respectivement à 5,7 et 3,9 Å pour les phases Mg₂Al et Ni₂Al. Ce qui est compatible avec la présence du polymère situé plus ou moins parallèlement au feuillet, comme décrit précédemment dans la littérature ^[51].

Rappelons que l'alginate est considéré comme un copolymère linéaire alternant d'une manière répétitive des unités G et M. Un modèle idéal de son intercalation entre les couches inorganiques d'une phase HDL est donné dans la figure 3.9.

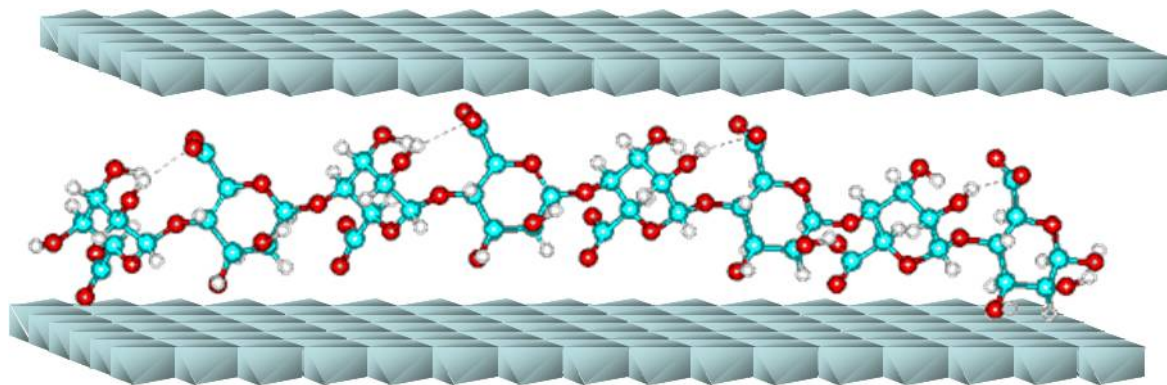


Figure 3.9 : Représentation schématique d'une phase hybride HDL-alginate inspirée de ^[51].

3.4.2.2 Spectroscopie Infra-rouge

Les spectres infra-rouge obtenus pour les phases MgAl et NiAl sont présentés sur les figures 3.10 et 3.11. La présence conjointe des bandes caractéristiques à la fois de la matrice HDL mais également de l'alginate confirme l'obtention d'hybrides HDL-alginate. En effet, en comparant avec le spectre de l'alginate seul, la présence du biopolymère est confirmée dans les nanocomposites par la présence des différentes bandes de vibration, respectivement pour MgAl et NiAl soit :

- La bande d'élongation asymétrique du groupement (COO^-), située à 1592 et 1604 cm^{-1}
- La bande d'élongation symétrique du groupement (COO^-), située à 1401 et 1394 cm^{-1} .
- Les bandes de vibrations d'élongation -C-O des acides mannuroniques G et M respectivement situé à 1080 et 1010 cm^{-1} .

Les bandes de vibration du réseau inorganique apparaissent dans la gamme $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes de vibration du groupement carboxylate dans les nanocomposites restent à

la même position après intercalation au sein de la matrice inorganique mettant en évidence des interactions faibles entre le biopolymère et la surface du matériau HDL.

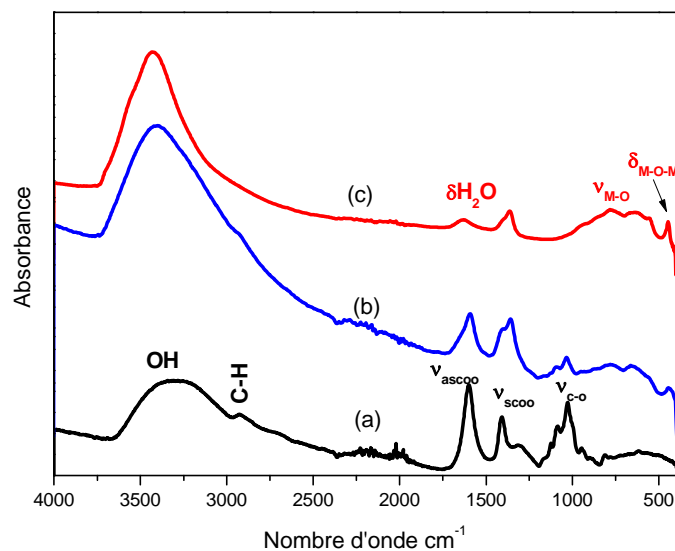


Figure 3.10 : Spectres Infra-rouge de (a) l'Alginate, (b) MgAlAlg et (c) MgAlCO₃.

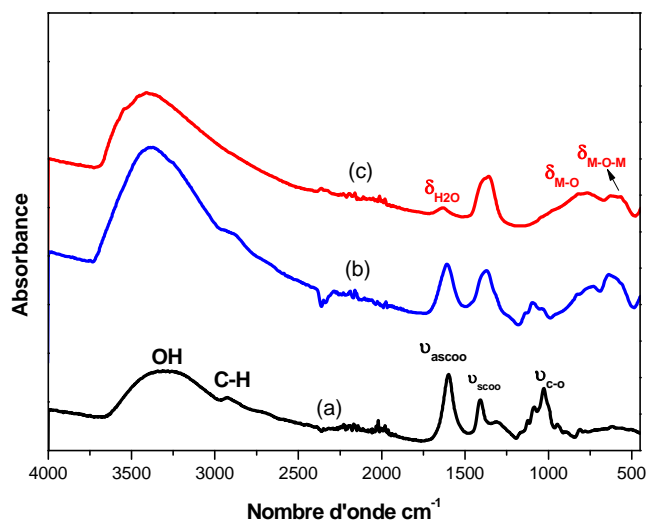


Figure 3.11 : Spectres Infra-rouge (a) Alginate, (b) HDL NiAl-Alginate et (c) HDL NiAl-CO₃.

3.4.2.3 Analyse thermogravimétrique

Le comportement des phases hybrides a été analysé par analyse thermogravimétrique entre 25°C et 1000°C.

La décomposition des phases HDL intercalées par l'alginate se déroule pour les deux matrices MgAl et NiAl en trois processus de perte de poids (figures 3.12 et 3.13). De la température ambiante à 200 °C, la première perte de masse est attribuée au départ de l'eau physisorbée et des molécules d'eau interlamellaires. Le deuxième processus compris entre 200°C et 300 °C, correspond à la deshydroxylation partiel des feuillets. Enfin, la perte de poids final entre 300 °C et 600 °C est due à la combustion du biopolymère ^[51].

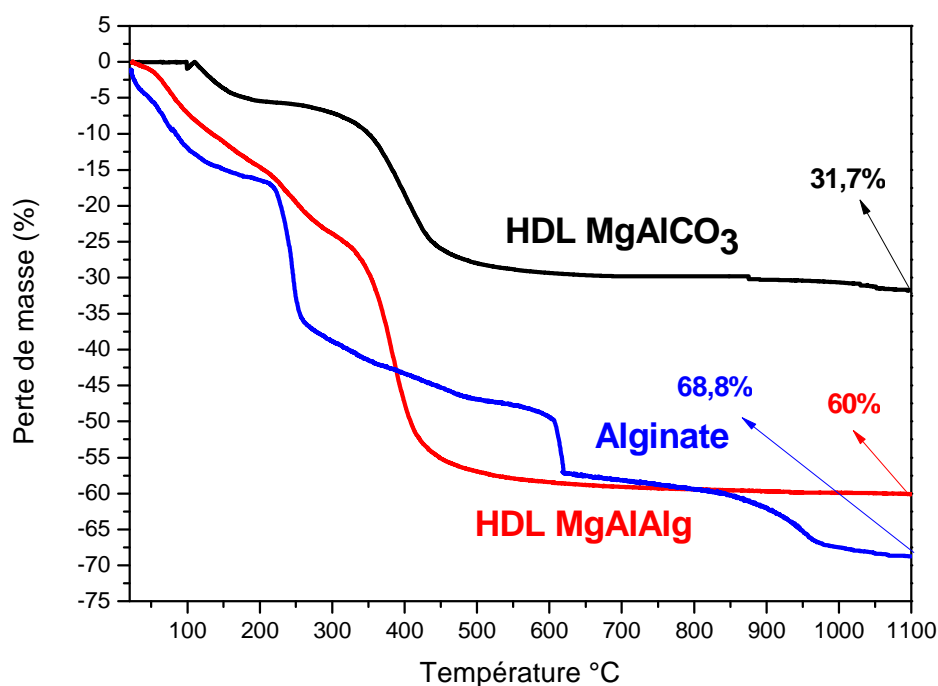


Figure 3.12 : Coubes thermogravimétriques de MgAlCO₃, du composé MgAl-Alginate et de l'Alginate pur.

Le tableau 3.4 regroupe les différentes étapes de décomposition et compare les pertes de masse observées à celles attendues pour des compositions théoriques $M_2^{II}M^{III}(OH)_6$ $C_6H_7O_6 \cdot nH_2O$.

En analysant les données du tableau 3.5, on peut considérer que la première étape de dégradation thermique, correspond à l'élimination de l'eau dans la structure du composé, les pertes de masse correspondant à cette étape offrent des informations sur le taux de molécule d'eau (figures 3.12 et 3.13). Pour l'alginate seul, après une première étape de déshydratation, la décomposition s'effectue en trois étapes, la dernière ayant lieu à température supérieure à 800°C. Des études antérieures ont révélé une réaction d'oxydation de pectines et des hydrates de carbone ^[52] à une température supérieure à 600°C. Dans ce cas, la stabilité thermique du polysaccharide est plus élevée, ce qui pourrait être attribué à sa structure complexe constituée de blocs avec des formations hélicoïdales qui peuvent contribuer à la stabilité thermique du biopolymère ^[53]. Cette dernière étape à haute température est également liée à la présence de sodium dans le composé.

Tableau 3.4 : Pertes de masse des hybrides HDL-alginate.

Composé	Perte 25-200°C	n _{H2O} calculé	Perte 200-300°C	Perte 300-600°C	Perte totale exp/ perte totale théorique
MgAl-Alginate	14,5%	3,3	11,3%	34,2%	60,0%/ 67,5%
NiAl-Alginate	9,9 %	2,6	9,0%	36.4 %	55%/ 55,3%

Tableau 3.5 : Pertes de masse de l'alginate pur.

Composé	Perte 25-200°C	Perte 200-300°C	Perte 300-600°C	Perte 600-1000°C
Alginate	16,9%	19,1%	11,9%	20,9%

Lorsque le biopolymère est présent entre les feuilles HDL, son processus de décomposition est modifié et se produit de manière plus ou moins concomitante avec la deshydroxylation des couches inorganiques mais en une seule étape. Les deux étapes à températures élevées observées dans l'alginate de sodium ne sont pas présentes, ce qui est corrélé à l'intercalation du polymère et à la neutralisation des carboxylate par les charges positives des feuillet HDL. Il est intéressant de souligner que pour la matrice MgAl, l'intercalation de l'alginate induit l'adsorption d'un nombre de molécule d'eau un peu plus important.

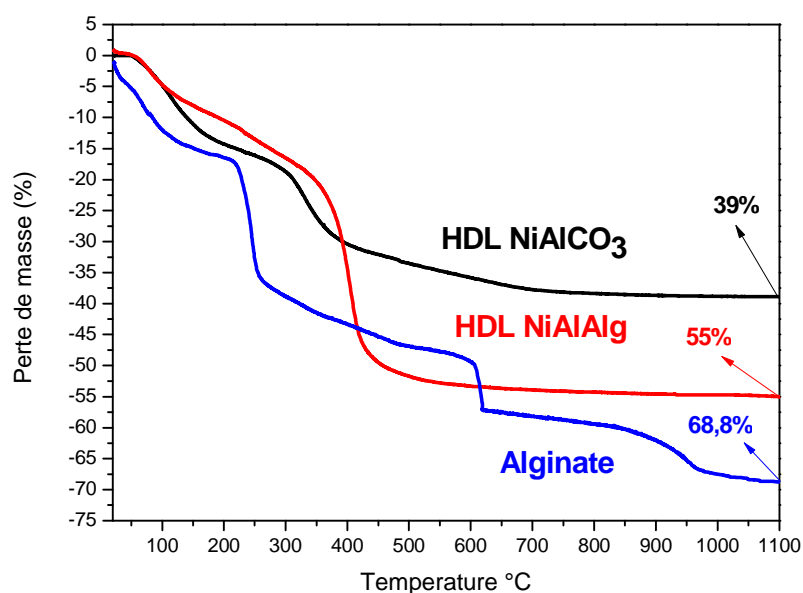


Figure 3.13 : Courbes thermogravimétriques de MgAlCO₃, NiAl-Alginate et de l'Alginate.

3.5 PREPARATION ET CARACTERISATION DE BILLES NANOCOMPOSITES A BASE D'ALGINATE ET DE PARTICULES D'HDL MgAl, CoAl, NiAl

Dans cette partie de mon travail, des billes d'alginate ont été préparées pour être utilisées comme microréacteurs afin de confiner la coprécipitation de nanoparticules d'HDL. Il a en effet été montré dans la littérature, que des cations Fe³⁺ confinés permettent de préparer

in situ des oxydes de fer magnétiques, le réseau d'alginate jouant le rôle de *template* pour les particules [54,55].

Pour l'obtention des billes, nous avons choisi d'utiliser la synthèse par extrusion dont la mise en œuvre est simple. Cette méthode conduit à la formation de billes de taille millimétrique, facilement manipulables. La synthèse des billes composite repose sur un mécanisme de gélification en présence de cations Ca^{2+} décrit précédemment. Soulignons que la méthode de réticulation utilisée a un impact sur les propriétés physiques des billes comme la porosité. Deux approches différentes ont été envisagées afin de préparer des nanoparticules d'HDL *in-situ* dans des billes d'alginate. Elles sont schématisées dans la figure 3.14. La première consiste dans un premier temps à préparer classiquement des billes Ca^{2+} -Alginate puis à les immerger dans une solution de sels métalliques précurseurs des HDL, afin d'échanger la nature de la solution dans l'hydrogel grâce à un déplacement d'équilibre dans le réseau tridimensionnel de l'hydrogel. Ces billes imprégnées sont ensuite rincées rapidement et immergées cette fois-ci, dans une solution de soude afin d'induire au sein des billes la précipitation des HDL.

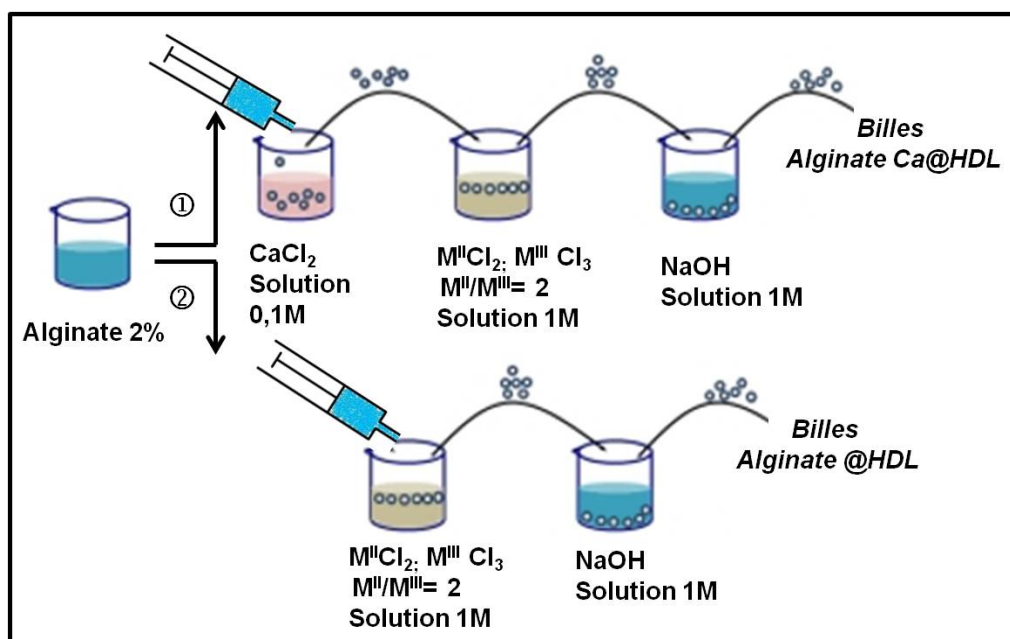


Figure 3.14 : Représentation schématique des stratégies d'élaboration des nanocomposites AlginateCa@HDL et Alginate@HDL.

La seconde approche consiste à envisager la formation des billes d'alginate directement par réticulation en présence des sels métalliques précurseurs d'HDL (Ni^{2+} , Al^{3+} et Co^{2+} , Al^{3+}) et donc en l'absence de Ca^{2+} . Une fois les billes formées, elles sont à leur tour immergées dans une solution de soude.

Les billes composites à base d'alginate ainsi obtenues ont ensuite été séchées en milieu CO_2 supercritique puis caractérisées. Aussi, nous présenterons donc dans la suite de ce chapitre, l'élaboration de billes AlginateCa@HDL et Alginate@HDL nanocomposites, leur morphologie et leur taille, leur porosité, leur composition chimique ainsi que leurs propriétés électrochimiques dans le cas des bionanocomposites contenant une phase HDL à base de Ni.

3.5.1. Elaboration des billes d'alginate

Le protocole expérimental pour la préparation des billes d'alginate par seringue + aiguille de diamètre 1 mm est largement décrit dans la littérature [39,56].

Au laboratoire, nous avons à notre tour adapté le protocole afin d'automatiser au maximum la synthèse des billes et ainsi faciliter un éventuel changement d'échelle vers une synthèse en grande quantité de billes nanocomposites à base d'alginate.

Afin d'optimiser l'extrusion et d'obtenir des microsphères relativement sphériques et monodisperses, il nous a fallu dans un premier temps étudier l'influence de plusieurs paramètres comme la concentration de la solution d'alginate, la concentration en CaCl_2 et le procédé d'extrusion. Dans les conditions optimales retenues, un mélange contenant l'alginate de sodium (2%), est introduit goutte à goutte dans un bain de calcium (0,1M) à l'aide d'une seringue sous agitation lente.

Le temps de maturation des billes dans la solution de CaCl_2 est également un paramètre important jouant sur le degré de réticulation des billes et donc sur leur structure. Dans notre étude, ce temps a été fixé systématiquement à 20 minutes. La manipulation et la conservation des billes d'alginates humide n'étant pas très pratique, nous

avons envisagé le séchage des billes dans un premier temps à l'étuve à 30°C puis par séchage supercritique au CO₂, couramment utilisé pour le séchage de gel comme décrit dans le chapitre 2 et ce afin d'obtenir un matériau aussi poreux que le gel initial. Le fait que les billes soient synthétisées en milieu aqueux ne permet pas d'appliquer directement un séchage supercritique au CO₂. En effet, l'eau et le CO₂ liquide n'étant pas parfaitement miscibles, le séchage en milieu supercritique est dans ces conditions impossible. Aussi, nous avons réalisé préalablement à l'étape de séchage, un échange de solvant avec de l'éthanol qui lui est parfaitement miscible avec le CO₂ supercritique.

Pour cela, les billes ont été immergées successivement dans des bains eau/éthanol ayant des % volumiques en éthanol croissants (90/10, 80/20, 50/50, 20/80, 10/90, 0/100 %). Chaque immersion dure environ 20 min. Après avoir été égouttées, les billes sont placées dans l'autoclave de l'appareil de séchage supercritique décrit au chapitre 2, immergées dans le CO₂ liquide afin d'échanger l'éthanol contenu dans les billes d'alginate, puis séchées en CO₂ supercritique sous les conditions P=105 bar et T=45°C.

3.5.2 Caractérisation des billes d'alginate de sodium

Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques et le reste lors du séchage supercritique. Au niveau macroscopique, il est clair que la nature sphérique des billes d'alginate de Calcium est maintenue après séchage supercritique.

Parallèlement, les mêmes billes séchées à l'étuve montrent un rétrécissement important et perdent partiellement leur sphéricité.

Il s'agit d'un phénomène connu sous le nom de synérèse et qui correspond à l'effet produit par l'expulsion de la phase liquide dans un composé gélifié.

3.5.2.1 Microscopie électronique à balayage

La figure 3.15 montre une image MEB d'une bille alginate- Ca_{sc} . Le maintien de la sphéricité est confirmé. Une image de la surface de la bille à plus forte magnification permet d'appréhender le niveau de rugosité.

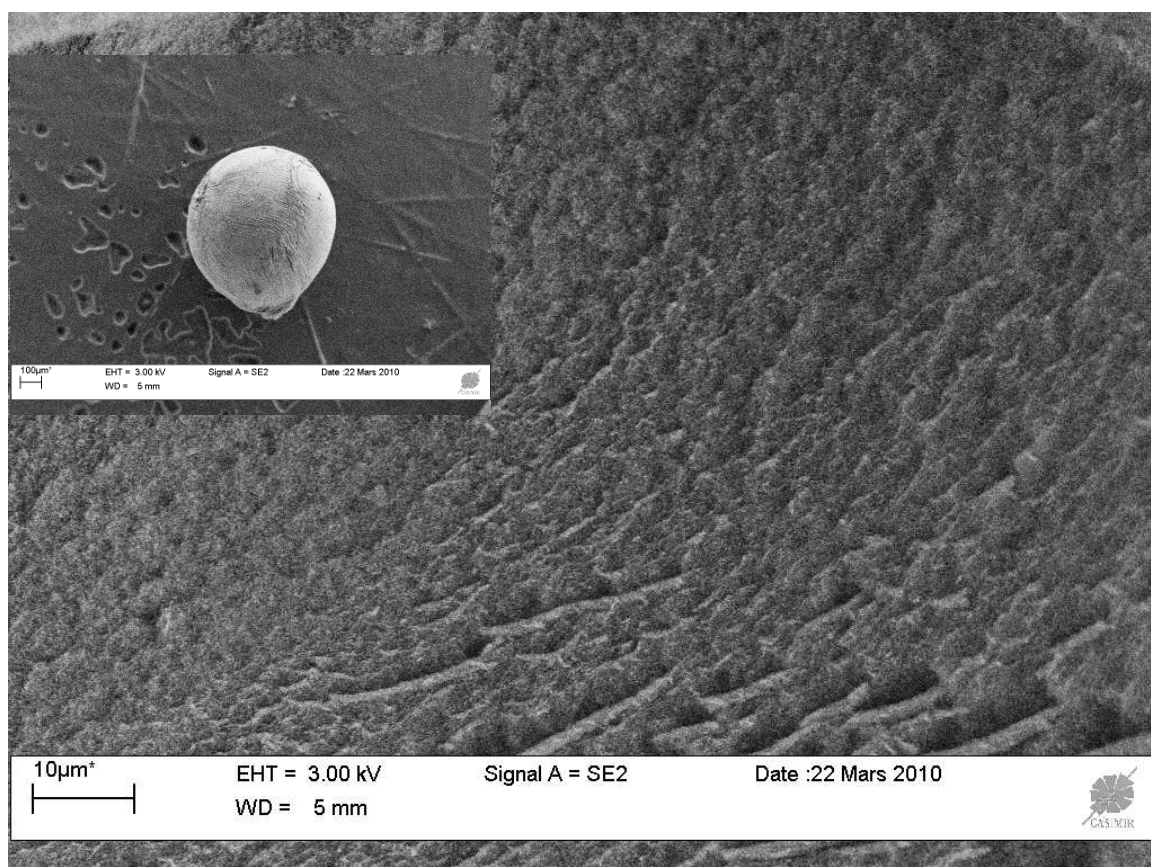


Figure 3.15 : Microscopie électronique à balayage des billes d'Alginate de Calcium obtenues après séchage supercritique.

3.5.2.2 Spectroscopie Infra-rouge

La figure 3.16 présente les spectres infra-rouge de l'alginate de sodium et des billes d'alginate obtenues après réticulation avec le calcium et séchage soit à l'étuve soit en CO_2 supercritique.

Le spectre de l'alginate de sodium a déjà été décrit au paragraphe 3.4.2.2.

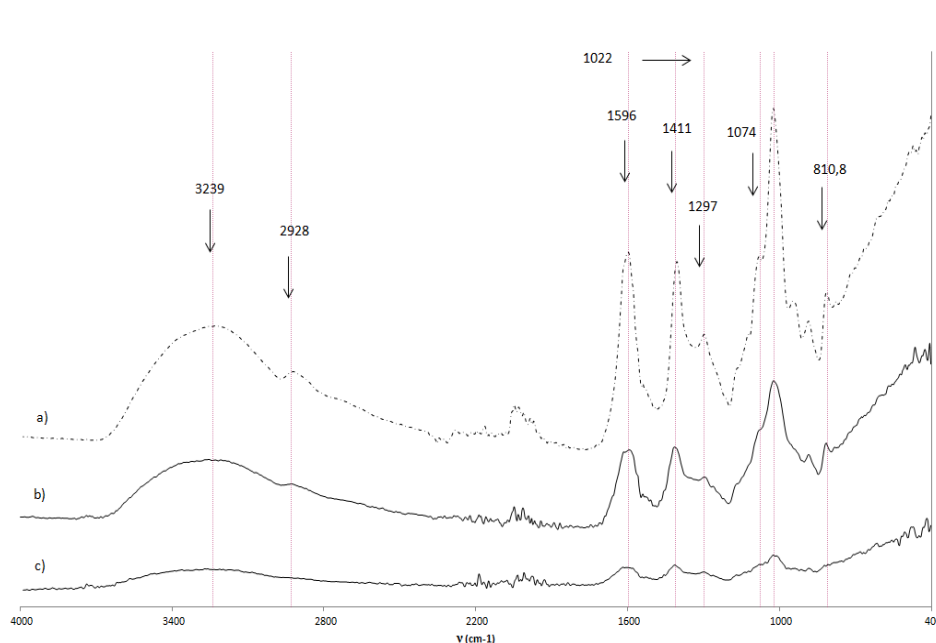


Figure 3.16 : Spectres Infra-rouge a) de l'alginate de sodium, b) des billes alginate Ca^{2+} -etuve, c) des billes alginate Ca^{2+} Super Critique.

Après complexation avec Ca^{2+} et séchage, aucun déplacement notable des bandes caractéristiques de l'alginate n'est observé, ce qui est en bon accord avec les résultats décrit par Papageorgiou et al ^[57] lors d'une étude des interactions entre métaux et fonctions carboxylate dans des complexes d'alginate.

Il est intéressant de souligner que dans le cas de séchage à la condition supercritiques toutes les bandes caractéristiques de l'alginate sont présentes, ce qui confirme que les température et pression appliquées n'atteint pas la nature de l'alginate.

3.5.2.3 Analyses thermogravimétriques

Les courbes thermogravimétriques (figure 3.17) obtenues permettent de comparer les différentes étapes de décomposition. Les pourcentages de perte en fonction des domaines en température sont présentés dans le tableau 3.7.

En fonction des composés des pertes de masse totales comprises entre 88,1% et 93,5% sont observées. Elles s'effectuent en quatre étapes distinctes. La première étape de

dégradation thermique entre 20°C et 200°C correspond à l'élimination de l'eau dans la structure des composés. Les pertes de masse correspondant à cette étape offrent des informations sur le taux d'hydratation des échantillons. On peut observer que les billes d'alginate de calcium séchées en conditions supercritiques renferment la plus grande quantité d'eau (la perte de masse de la première étape étant de 50 %). Cette observation peut être liée à l'obtention d'un système poreux tridimensionnel.

Tableau 3.7 : Pertes de masse de l'alginate et des billes en fonction de la température.

Composé	Attribution	ΔT	Δm (%)	Δm totale (%)
Na-Alg	Déhydratation	23,7 - 186,4	16,4	93,5
	Décomposition	186,4 - 559,2	46,8	
	NaCO ₃ formation	559,2 - 814,6	16,1	
	NaCO ₃ décomposition	814,6 - 1102,2	14,2	
Ca-Alg _{étuve}	Déhydratation	24,6 - 180,1	14,7	88,1
	Décomposition	180,1 - 401,0	42,0	
	Ca ₂ CO ₃ formation	401,0 - 590,2	22,9	
	Ca ₂ CO ₃ décomposition	590,2 - 695,0	8,5	
Ca-Alg _{sc}	Déhydratation	21,8 - 130,1	44,3	91,0
	Décomposition	130,1 - 403,4	29,6	
	Ca ₂ CO ₃ formation	403,4 - 580,3	11,5	
	Ca ₂ CO ₃ décomposition	580,3 - 699,3	5,6	

La nature du cation en interaction avec les groupements carboxylate c'est-à-dire le sodium ou le calcium, modifie fortement les températures de décomposition des deux dernières étapes. En effet, dans le cas de sodium, les décompositions se produisent à de plus hautes températures.

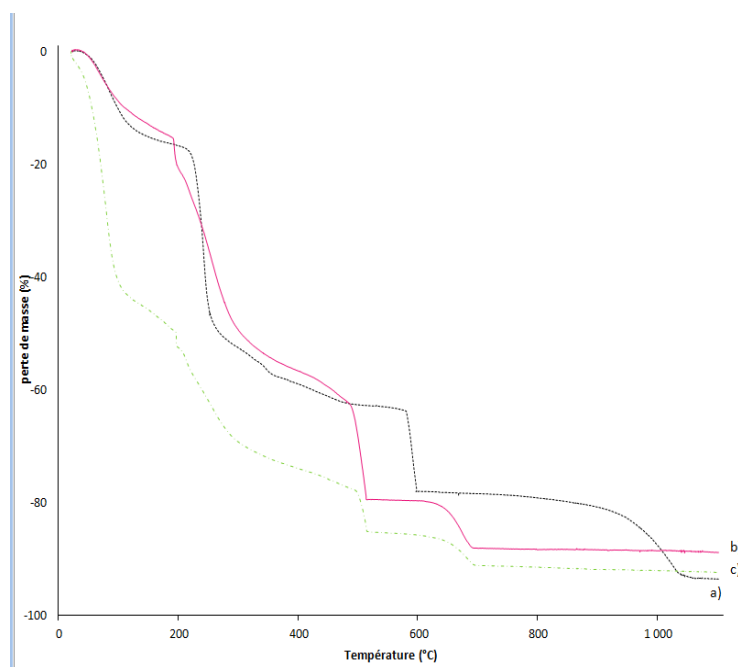


Figure 3.17 : Analyses thermogravimétriques de a) de l'alginate de sodium, b) des billes alginate Ca^{2+} - étuve, c) des billes alginate Ca^{2+} Super Critique.

3.5.3. Synthèse des nanocomposites à base des billes Alginate- Ca^{2+}

Afin d'élaborer les billes bionanocomposites, les billes d'alginate précédemment formées par complexation avec Ca^{2+} sont isolées sur un tamis, légèrement rincées sous un filet d'eau, puis trempées dans une solution des sels métalliques $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Ni^{2+} et Co^{2+}) avec un rapport $R = \text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 2$ et une concentration 1M, pendant 24 heures.

Les billes d'alginate sont alors filtrées, rincées à l'eau et trempées dans une solution de NaOH (1M) pendant 6h, puis de nouveau lavées et rincées. Enfin, les billes ainsi isolées sont comme précédemment décrit pour les billes d'alginate, soumises à un échange de solvant puis séchées en conditions CO_2 supercritique (Température 45°C et pression 105 bars).

Cette dernière étape de séchage s'est avérée délicate du fait de problèmes de reproductibilité et d'homogénéité des billes après séchage au CO_2 supercritique. En effet, après séchage toutes les billes ne prennent pas toujours les mêmes morphologies.

3.5.3.1 Morphologie

La figure 3.18A représente les photos des billes nanocomposites à base d'alginate avant le séchage supercritique et la photo figure 3.18B des billes nanocomposites à base d'alginate après le séchage supercritique. D'après les figures, la taille des billes avant séchage passe de $2.10^3 \pm 10^2 \mu\text{m}$ à $10^3 \pm 10^2 \mu\text{m}$ après séchage. Les colorations des billes nanocomposites à base de Nickel et de Cobalt confirment la diffusion de la solution de sels métalliques au sein du réseau tridimensionnel lors de l'étape de trempe et le fait que les espèces présentes ne sont pas déplacées lors de l'échange de solvant avec l'éthanol.

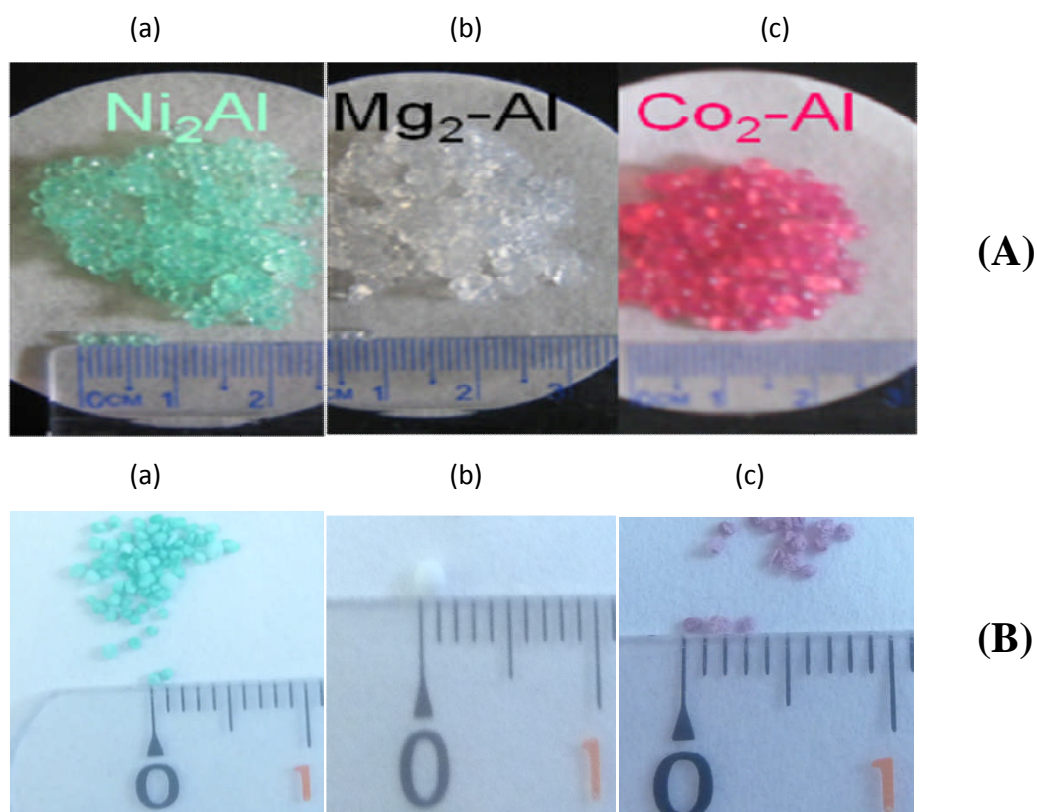


Figure 3.18 : (A) : Photos des billes nanocomposites à base d'alginate avant le séchage Supercritique (a) : nanocomposite AlginateCa@NiAl, (b) : nanocomposite AlginateCa@MgAl, (c) : nanocomposite AlginateCa@CoAl; (B) : photos des billes nanocomposites à base d'alginate après le séchage supercritique (a) : nanocomposite AlginateCa@NiAl, (b) : nanocomposite AlginateCa@MgAl, (c) : nanocomposite AlginateCa@CoAl.

D'après la photo (figure 3.18 B (c)), on remarque que les billes nanocomposites AlginateCa@CoAl après le séchage supercritique subissent un écrasement et une perte de sphéricité. Le meilleur maintien de taille et de sphéricité est remarqué pour les billes nanocomposites Alginate Ca@MgAl (figure 3.18 B (b)). Cette observation peut être reliée à une plus faible interaction des ions Mg^{2+} avec les chaînes de biopolymère et donc probablement *in fine*, une plus faible interaction entre les plaquettes d'HDL et le biopolymère limitant le rétrécissement.

a- Microscopie électronique à balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des billes nanocomposites à base d'alginate sont présentés sur la figure 3.19. Les observations effectuées ont permis de confirmer que le séchage supercritique permet effectivement de maintenir le caractère sphérique des billes d'Alginate- Ca^{2+} nanocomposite dans une certaine mesure. La surface des billes apparaît comme relativement lisse et assez comparable à celle des billes d'Alginate- Ca^{2+} . Il n'est pas possible de distinguer sur les clichés MEB la présence de particules individuelles d'HDL.

La figure 3.20 a) montre la morphologie d'une bille AlginateCa@MgAl_{SC} fracturée. Ce cliché met clairement en évidence la formation de sphères creuses ayant des murs denses et épais (~150 μm).

Parallèlement, nous avons également réalisé une analyse EDX sur ces billes afin d'obtenir plus d'information sur leur composition chimique et la répartition des éléments au sein du réseau du biopolymère.

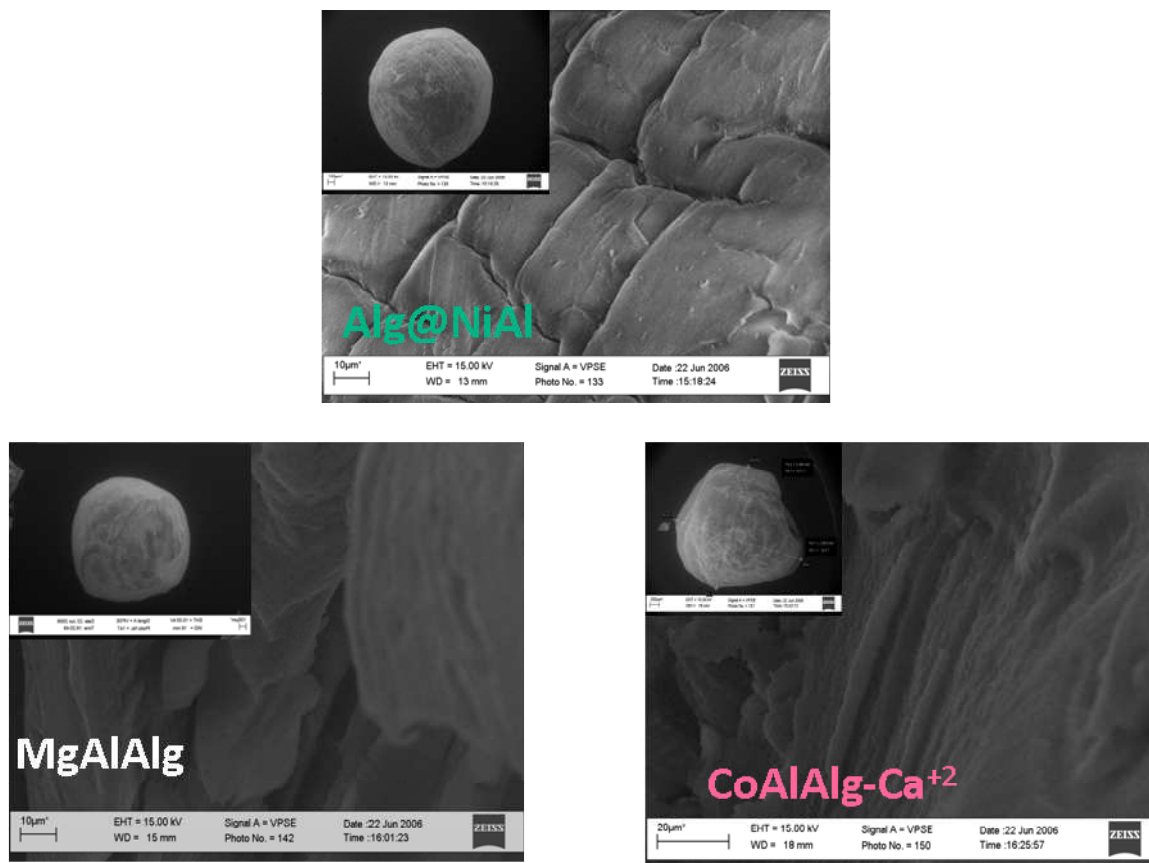


Figure 3.19 : Clichés MEB des billes bionanocomposites a) AlginateCa@NiAl, b) AlginateCa@MgAl et c) AlginateCa@CoAl.

Le spectre EDX (figure 3.20 b) montre clairement la présence des éléments magnésium et aluminium au sein de murs confirmant une bonne diffusion de la solution de précurseurs métalliques dans notre procédé. Le rapport molaire entre Mg et Al est égale à 2.1, ce qui est en bon accord avec le rapport de 2 utilisé dans la solution. L'analyse confirme également la présence de calcium mais aussi celle de sodium en quantité relativement importante. Ce résultat indique que les temps de gélification court utilisés soit 20 min dans CaCl_2 , ne permettent pas un échange d'ions sodium/ calcium total. Par contre, systématiquement la répartition des éléments semble homogène au sein des murs des billes, traduisant une bonne diffusion et répartition des solutions.

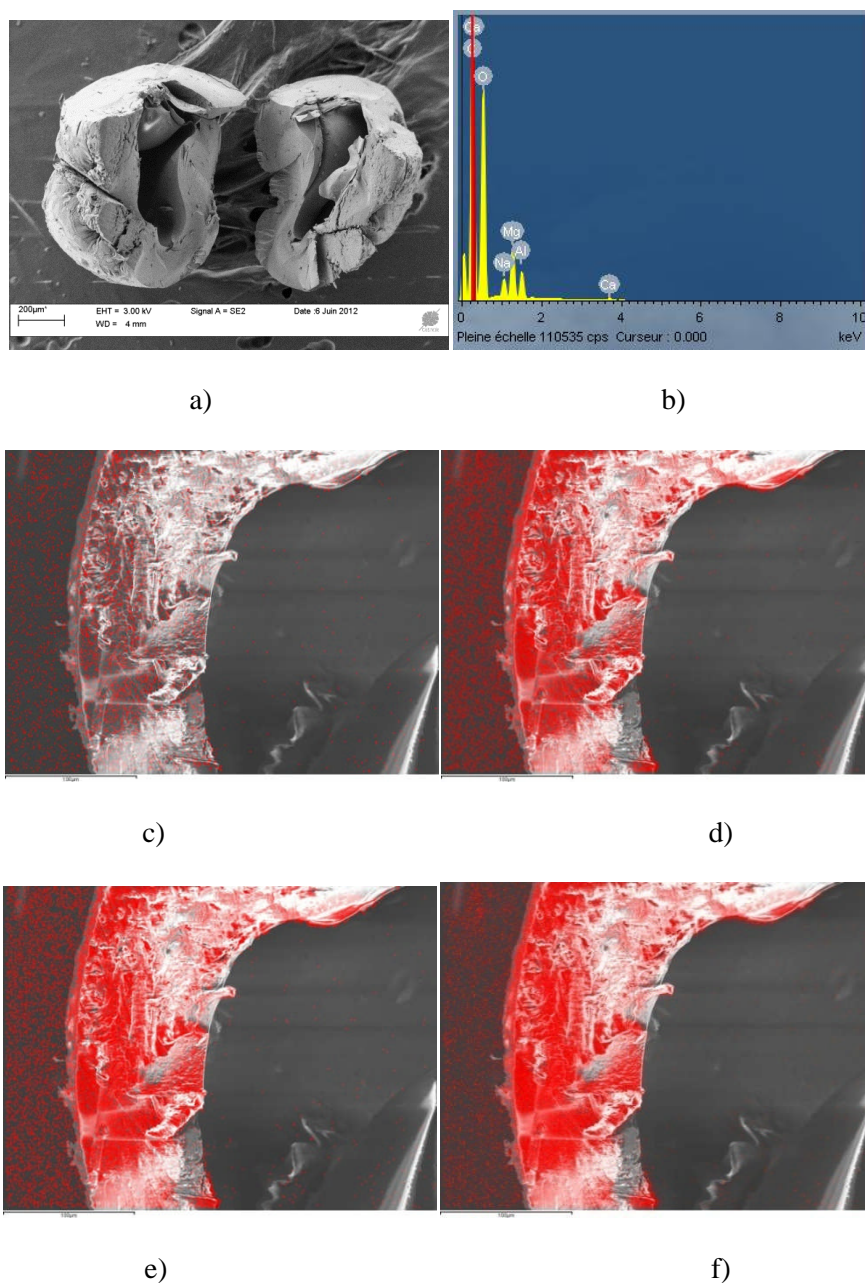


Figure 3.20 : a) Cliché MEB, b) spectre EDX et cartographie EDX pour les éléments calcium (c), sodium (d), aluminium (e) et magnésium (f) du bionanocomposite AlginateCa@MgAl_{SC}.

b - Microscopie électronique à Transmission.

Comme il n'est pas possible en MEB de faire une distinction entre la matrice polymérique et les particules HDL, des observations MET ont été envisagées (figure 3.21). Pour cela, des coupes ultramicrotomiques ont été faites à partir des billes nanocomposites AlginateCa@NiAl imprégnées dans une résine. Après dépôt des coupes sur une grille, il a été

possible de visualiser clairement la présence de nanoparticules dispersées au sein d'un réseau polymérique continu.

La taille des nanoparticules observées sur le cliché (figure 3.21 est de l'ordre de 75-150 nanomètres, les nanoparticules sont assez peu agrégées les unes aux autres.

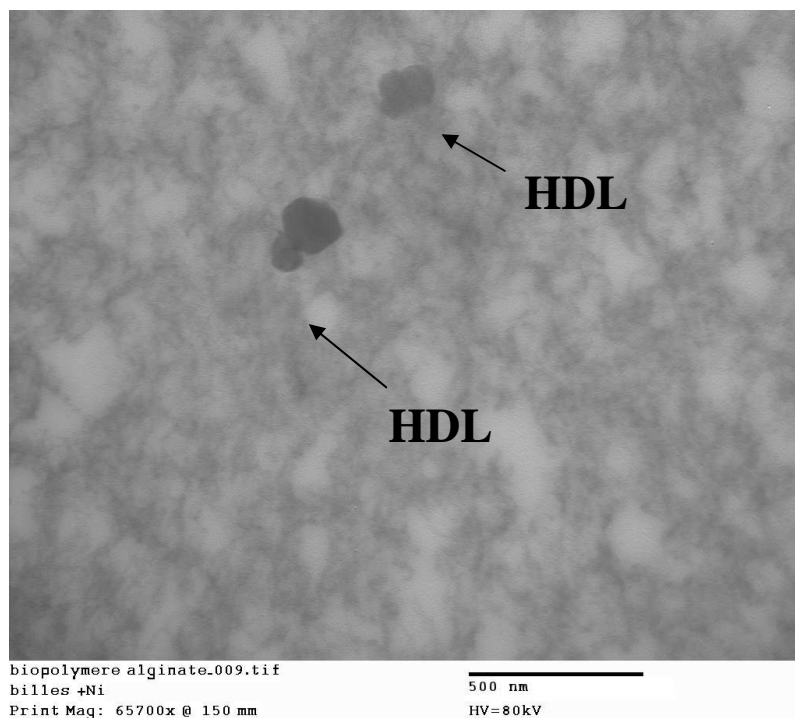


Figure 3.21 : Image de MET d'une coupe ultramicrotomique d'une bille AlginateCa²⁺.

3.5.3.2 Caractérisation structurale

a- Diffraction des rayons X.

Afin de confirmer la formation de phases HDL, les diagrammes de diffraction des rayons X sur les billes bionanocomposites AlginateCa@HDL obtenues ont été enregistrés (figure 3.22).

Pour toutes les compositions étudiées NiAl, CoAl et MgAl, on note sur les diagrammes la présence des raies de diffraction caractéristiques des phases HDL. Ce qui confirme bien la coprécipitation des HDL dans l'espace délimité par le réseau du

biopolymère. Aucune raie de diffraction supplémentaire qui pourrait correspondre à une phase parasite n'est observée.

Toutefois, l'élargissement des raies de diffraction ainsi que la diminution des intensités mesurées indiquent une nette diminution de la taille des cristallites, ce qui est en bon accord avec les observations TEM et la formation de nanoparticules. Pour l'ensemble des phases, les distances interlamellaires (d_{003}), intermétallique (d_{110}) sont données dans le tableau 3.8. La distance interlamellaire observée correspond à celle de phases HDL intercalées par les ions carbonate.

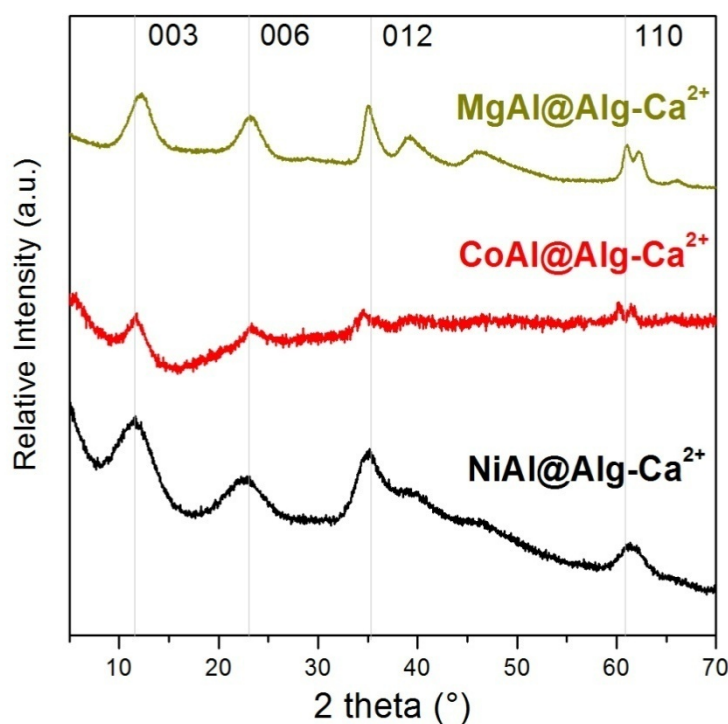


Figure 3.22 : Diagrammes de diffraction des rayons X des billes nanocomposites

AlginateCa@NiAl, Alginate Ca@CoAl et Alginate Ca@MgAl.

Nous notons de légères variations du paramètre de maille c (tableau 3.8) entre ces différentes phases, bien que dans tous les cas le même anion soit présent. La nature des éléments métalliques mais aussi l'état d'hydratation des composés peuvent être à l'origine des différences de valeurs observées.

La faible cristallinité des phases HDL, n'a pas permis d'aller plus loin au niveau de la caractérisation structurale.

Tableau 3.8 : Paramètres de maille des phases HDL au sein des billes nanocomposites.

Echantillons	$d_{003}(\text{\AA})$	$d_{110}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
AlginateCa@NiAl	7,5	1,52	3,04	22,5
AlginateCa@MgAl	7,3	1,52	3,04	21,9
AlginateCa@CoAl	7,6	1,53	3,06	22,8

b- Spectroscopie Infra-rouge.

Les caractérisations effectuées en spectroscopie infra rouge confirment quant à elles, la présence conjointe de l'alginate et des phases HDL. Ainsi sur les spectres enregistrés (figure 3.23) il est possible d'observer les bandes caractéristiques de l'alginate décrites précédemment soit respectivement pour les billes AlginateCa@NiAl, AlginateCa@CoAl et AlginateCa@MgAl:

- La bande d'élongation asymétrique du groupement (COO-), située à 1604, 1602 et 1592 cm^{-1}
- La bande d'élongation symétrique du groupement (COO-), située à 1396, 1402 et 1409 cm^{-1} .
- Les bandes vibrations d'élongation C-O des acides mannuroniques G et M respectivement à 1080 et 1010 cm^{-1} .

Parallèlement, la bande caractéristique d'ions carbonate est également observée à 1360 cm^{-1} ainsi que les bandes de réseaux des feuillets inorganiques caractéristiques des HDL à bas nombres d'onde (Tableau 3.9), confinant la formation des phases HDL.

Tableau 3.9 : Bandes de vibrations des billes nanocomposites.

Composé	δ_{M-O}	δ_{M-O-M}
AlginateCa@NiAl	748 cm^{-1}	428 cm^{-1}
AlginateCa@CoAl	767 cm^{-1}	447 cm^{-1}
AlginateCa@MgAl	738 cm^{-1}	538 cm^{-1}

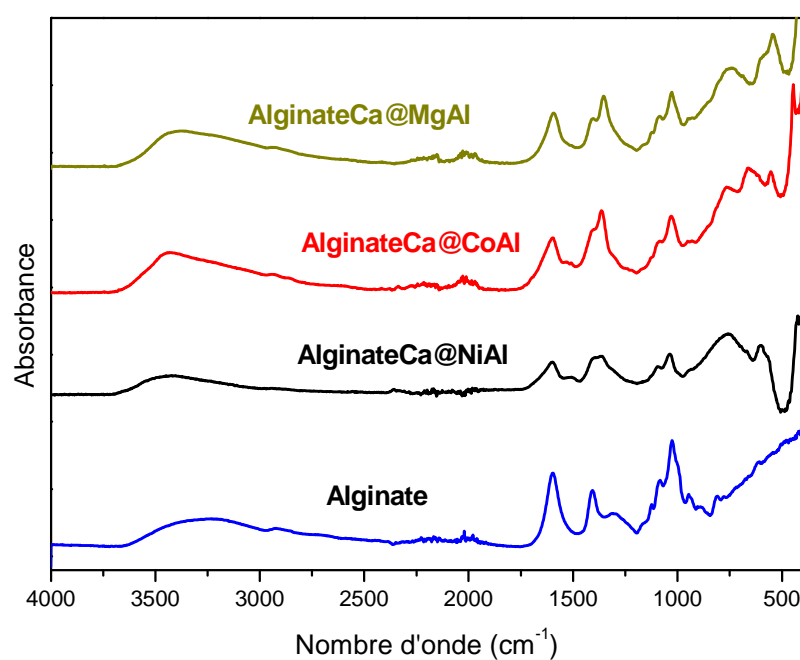


Figure 3.23 : Spectres Infra-rouge des billes nanocomposites AlginateCa@NiAl,

AlginateCa@CoAl et AlginateCa@MgAl.

3.5.3.3 Propriétés texturales

Afin d'évaluer l'impacte du séchage supercritique sur la porosité de nos bionanocomposites, AlginateCa@ HDL, des mesures d'adsorption- désorption d'azote ont également été réalisées afin d'accéder à la surface spécifique et à la taille des pores.

Toutes les isothermes mesurées sont de type IV selon la classification IUPAC, typique des composés mésoporeux avec une hystérésis attestant la présence de mésoporosité (figure 3.24).

Les valeurs obtenues à partir des ces isothermes sont reportées dans le tableau (3.10). Il faut souligner que d'importantes différences sont observées en fonction de la nature des cations métalliques impliqués. Ainsi alors que les billes d'Alginate Ca^{2+} possèdent une surface spécifique de $168 \text{ m}^2/\text{g}$, la présence de nanoparticules de NiAl induit une nette augmentation de cette surface. Parallèlement, cette surface reste quasiment inchangée pour la phase MgAl.

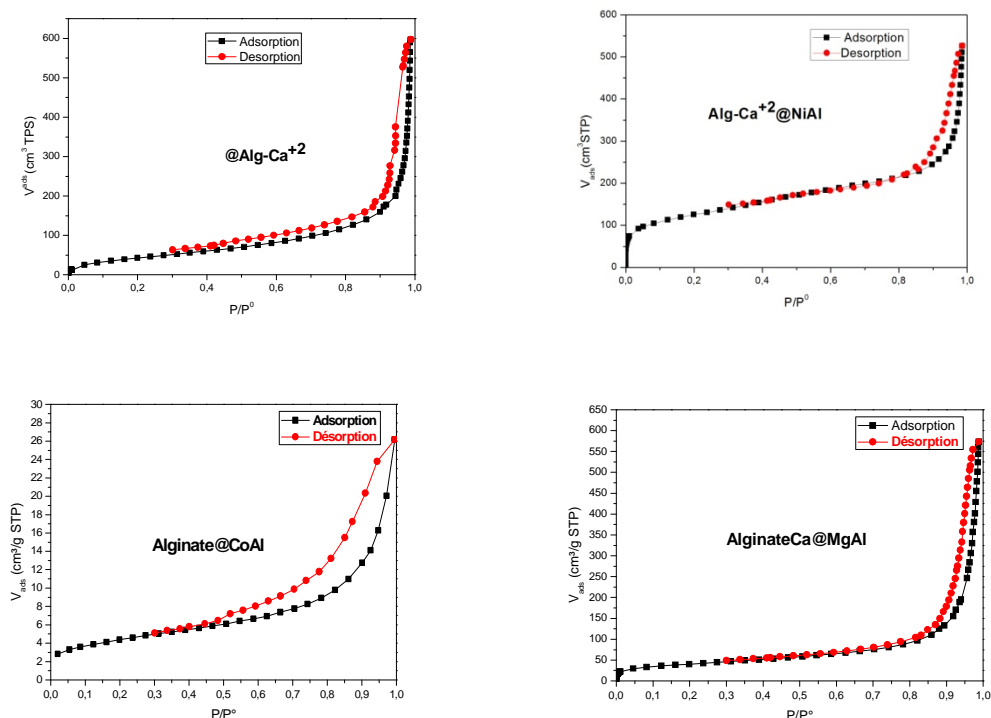


Figure 3.24 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour des billes nanocomposites

AlginateCa@HDL.

La nette diminution de la surface spécifique observée par les billes AlginateCa@CoAl est corrélée au rétrécissement des billes après séchage, mettant en évidence dans ce cas que le séchage supercritique ne permet pas de maintenir la porosité de l'hydrogel de départ.

Tableau 3.10 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des billes nanocomposites

AlginateCa@HDL.

Echantillons	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
HDL NiAlCO₃	72	0,38
AlginateCa	168	0,88
AlginateCa@NiAl	423	0,71
AlginateCa@MgAl	142	0,89
AlginateCa@CoAl	15	0,04

3.5.3.4 Analyse thermique différentielle.

Les thermogrammes des billes nanocomposites AlginateCa@HDL pour les trois phases HDL, Mg₂Al, Ni₂Al et Co₂Al sont tracés figure 3.25.

L'analyse de ces thermogrammes est rendue complexe par le recouvrement des étapes de décomposition des HDL et celles de décomposition du biopolymère. On remarque que pour les trois compositions à 1100°C, des pertes de masse comparables sont obtenues proche de 50%, tandis que les pertes de masse des phases HDL pures (chapitre 2) étaient nettement différentes, 31,8% pour Mg₂Al-CO₃, 46,85% pour Co₂Al-CO₃ et 38,37% pour la phase Ni₂Al-CO₃. Ce résultat semble indiquer des proportions HDL/AlginateCa²⁺ différentes dans les billes nanocomposites. Le tableau 3.11 regroupe les différentes pertes de masse observées en fonction des gammes de températures.

Si en premier approximation, on considère les billes nanocomposites comme l'association de la matrice HDL pure analysée chapitre 2 et de billes d'AlginateCa²⁺ séchées aux conditions supercritiques ($\Delta m_T = 91\%$), il est possible d'accéder à des taux

respectifs de chaque composante dans les billes nanocomposites. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.11. On constate alors qu'en fonction de la nature des cations métalliques impliqués dans la matrice HDL, le taux d'HDL précipité au sein des billes et dans le rapport HDL/Alginate varie fortement, du fait entre autre des différences de masse molaire des HDL. Cette différence de composition peut être liée aux différentes affinités entre cations métalliques et biopolymères.

Il faut souligner que les résultats obtenus dépendent fortement de l'analyse des matrices HDL pures et des taux d'hydratation qui peuvent varier fortement. Afin d'accéder de façon plus précise à la composition il faudrait effectuer les analyses après l'étape de déshydratation.

Tableau 3.11 : Principaux phénomènes observables au cours de la décomposition thermique des billes nanocomposites AlginateCa@HDL déterminés par ATG.

Composés	Δm (25°C-200°C)	Δm (200°C-300°C)	Δm (300°C-1000°C)	Δm totale
AlginateCa@NiAl	-9,7	-11,1	28,2	+49%
% massique	79%Ni₂AlCO₃ & 21% Alginate Ca²⁺			
AlginateCa@CoAl	-11,2	-10,7	-29,1	+51%
% massique	66% Co₂AlCO₃ & 34%Alginate Ca²⁺			
AlginateCa@MgAl	-4,9	-14,7	-31,9	+51,5%
% massique	90% Mg₂AlCO₃ & 10% AlginateCa²⁺			

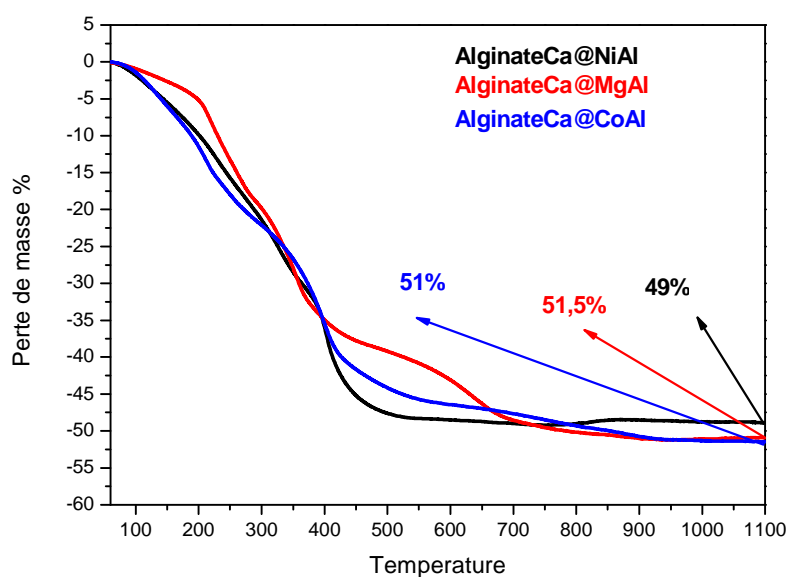


Figure 3.25 : Courbes thermogravimétriques des billes nanocomposites AlginateCa@HDL.

3.5.4 Billes nanocomposites à base d'alginate réticulé par les cations métalliques

La deuxième stratégie envisagée, consiste à produire des billes nanocomposites à base d'alginate sans réticulation préalable dans les ions calcium.

Dans cette approche, une solution aqueuse contenant l'alginate de sodium (volume = 50 ml), est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans un bain d'une solution des sels métalliques $M^{II}Cl_2 + AlCl_3$ ($M^{II} = Mg, Ni \text{ et } Co$) avec un rapport $R = M^{II}/Al = 2$ et une concentration 1M. Les billes d'alginate sont maintenues dans la solution de sels pendant 24 h. Elles sont alors filtrées, rincées à l'eau puis trempées dans une solution de NaOH (1M) pendant 6 h. Après ce temps, les billes sont de nouveau lavées et rincées. Soulignons que lorsque l'on introduit l'alginate de sodium goutte à goutte dans un bain d'une solution de sels métalliques $MgCl_2 + AlCl_3$ il n'y a pas formation de billes du fait de la faible capacité de complexation de l'Alginate par les ions Mg^{2+} .

Après l'étape d'échange de solvant par immersions successives dans des bains eau/éthanol décrite précédemment, les billes sont séchées en conditions supercritiques en CO₂ dans les conditions P=105 bars et T=45°C.

3.5.4.1 Morphologie

La figure (3.26A) représente les photos des billes nanocomposites à base d'alginate avant le séchage supercritique et la photo (figure 3.26B) des billes nanocomposites à base d'alginate après le séchage supercritique. D'après les figures, la taille des billes avant séchage passe de $2.10^3 \pm 10^2$ et $10^3 \pm 10^2$ μm à $10^3 \pm 10^2$ et $0,5.10^3 \pm 10^2$ μm après séchage, respectivement pour Alginate@NiAl et Alginate@CoAl.

D'après la photo (figure 3.26 B (b)) on remarque que les billes nanocomposites Alginate@CoAl après séchage supercritique subissant un écrasement important et une perte de sphéricité. Par contre, une meilleure sphéricité est remarquée pour les billes nanocomposites Alginate@NiAl (figure 3.26 B (a)).

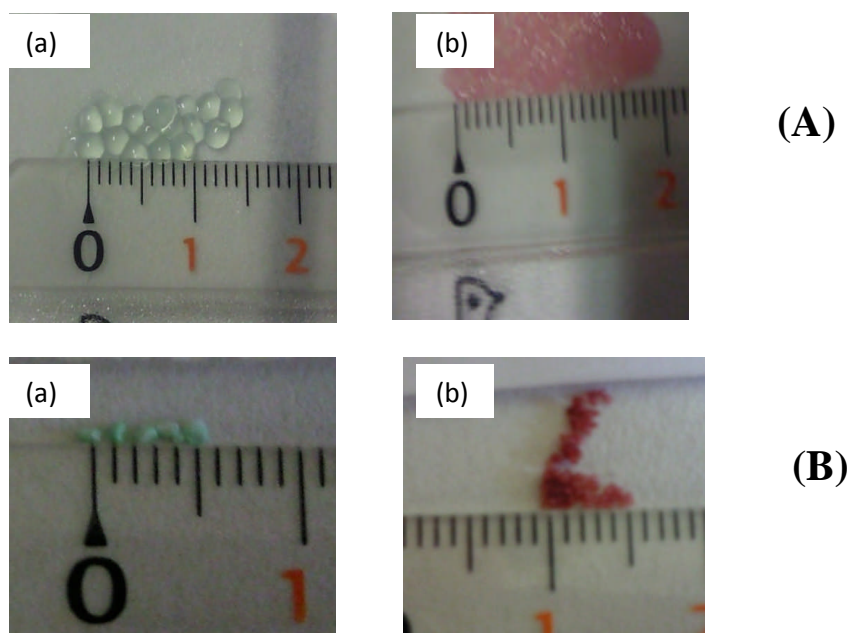


Figure (3.26) : (A) : Photos des billes nanocomposites à base d'alginate avant le séchage Supercritique (a) : nanocomposites Alginate@NiAl, (b) : nanocomposites Alginate@CoAl; (B) : photos des billes nanocomposites à base d'alginate après le séchage supercritique (a) : nanocomposites Alginate@NiAl, (b) : nanocomposites Alginate@CoAl.

a- Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des billes nanocomposites à base d'alginate sont présentés sur la figure 3.27. Les observations effectuées ont permis de confirmer que le séchage supercritique permet comme précédemment de maintenir le caractère sphérique des billes de biopolymère. La surface des billes apparaît comme relativement lisse. De nouveau il n'est pas possible à ce grandissement de distinguer sur les clichés MEB la présence de particules individuelles d'HDL.

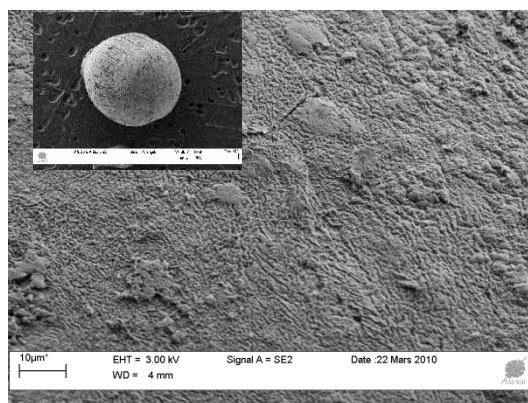


Figure 3.27 : Clichés MEB des billes bionanocomposites à base de NiAl.

b - Microscopie électronique à Transmission

Comme il n'est pas possible en MEB de faire une distinction entre la matrice polymérique et les particules HDL, des observations MET (figure 3.28) ont été envisagées. Pour cela, des coupes ultramicrotomiques ont été faites à partir des billes nanocomposites imprégnées dans une résine. Après dépôt des coupes sur une grille, il a été possible de visualiser la présence de nanoparticules dispersées au sein d'un réseau polymérique continu. Comparativement, aux observations effectuées pour la phase AlginateCa@NiAl, le réseau polymérique est beaucoup moins dense, ce qui pourrait être lié à une plus faible complexation

et donc un degré de réticulation de l'Alginate limité. Les particules inorganiques apparaissent dans ce cas là sous forme d'agrégats de plusieurs centaines de nanomètres.

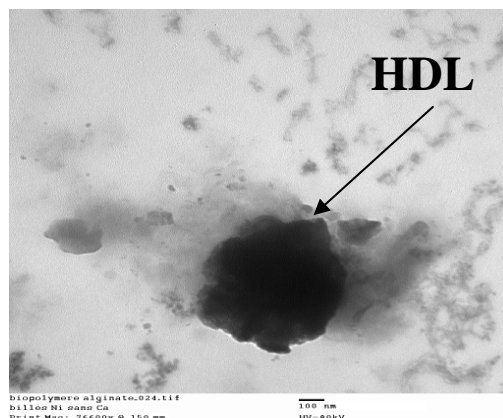


Figure 3.28 : MET d'une coupe ultramicrotomique d'une bille NiAl@Alginate

3.5.4.2 Caractérisation Structurale

a- Diffraction des rayons X

Afin de confirmer la formation des phases HDL les diagrammes de diffraction des rayons X sur les billes bionanocomposites Alginate@HDL obtenues ont été enregistrés (figure 3.29).

Pour les deux compositions étudiées NiAl et CoAl , on note à nouveau sur les diagrammes la présence des raies de diffraction caractéristiques des phases HDL (tableau 3.12). Celles-ci confirment bien la coprécipitation des HDL dans l'espace délimité par le réseau de biopolymère. Aucune phase parasite n'est observée.

Comme décrit pour les billes à base d'alginate réticulées avec les ions calcium, l'élargissement des raies de diffraction ainsi que la diminution des intensités mesurées indiquent une nette diminution de la taille des cristallites.

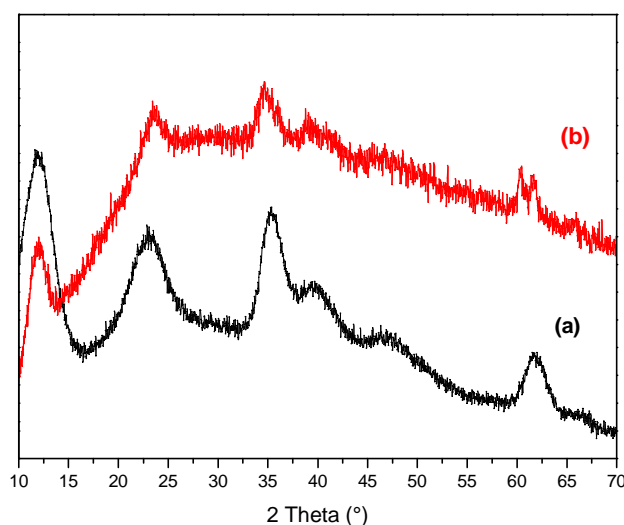


Figure 3.29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des billes nanocomposites

a) Alginate@NiAl et b) Alginate@CoAl.

Tableau 3.12 : Paramètres de maille des billes nanocomposites Alginate@HDL.

Echantillons	$d_{003}(\text{\AA})$	$d_{110}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Alginate@NiAl	7,4	1,507	3,014	22,2
Alginate@CoAl	7,3	1,535	3,07	21,9

b- Spectroscopie Infra-rouge

Les caractérisations effectuées en spectroscopie Infra-rouge confirment également la présence conjointe de l'alginate et des phases HDL. Ainsi sur les spectres enregistrés (figure 3.30), il est possible d'observer à la fois les bandes caractéristiques de l'alginate ainsi que les bandes des HDL.

- Bande de vibration des ions carbonate à 1360 cm^{-1} .
- Bande de réseau des feuillets à bas nombre d'onde.

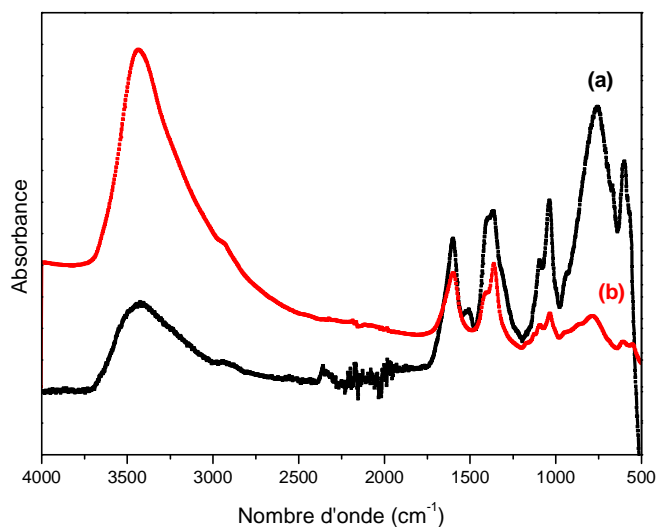


Figure 3.30 : Spectres Infra-rouge des billes nanocomposites a) Alginate@NiAl et
b) Alginate@CoAl.

3.5.4.3 Propriétés texturales

Des mesures d'adsorption- désorption d'azote sur les bionanocomposites, Alginate@HDL ont également été réalisées afin d'accéder à la surface spécifique de ces composés (tableau 3.13). Les isothermes mesurées sont à nouveau de type IV selon la classification IUPAC (figure 3.31), typique des composés mésoporeux avec une hystérésis attestant la présence de mésoporosité.

Tableau 3.13 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des billes nanocomposites
Alginate@HDL.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Alginate@ NiAl	33	0,09
Alginate@ CoAl	19	0,1

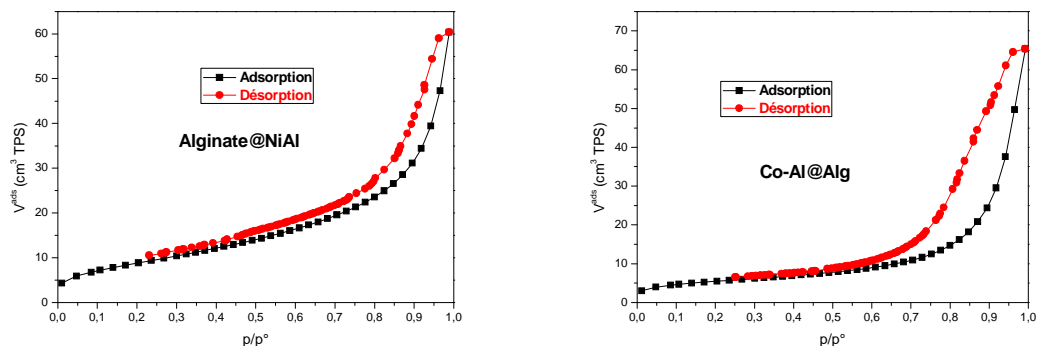


Figure 3.31 : Isotherme des billes nanocomposites Alginate@NiAl et Alginate@CoAl.

Toutefois, les surfaces spécifiques sont relativement faibles comparées à celles obtenues avec les billes Alginate Ca^{2+} , mettant en évidence une nette différence en terme de propriétés texturales pour les deux stratégies envisagées.

3.5.4.4 Analyse thermique différentielle.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des billes nanocomposites sont représentées figure 3.32. Les différentes pertes de masse sont regroupées dans le tableau 3.14.

Comme observé précédemment pour les billes Alginate Ca@HDL , des pertes de masse totales proches de 50% sont obtenues pour les deux nanocomposites. Il est intéressant de souligner l'absence d'une étape de décomposition à haute température précédemment observé pour l'Alginate de sodium pure et attribuée à la décomposition de Na_2CO_3 . Des analyses chimiques devront être réalisées afin d'évaluer le taux de sodium présent dans les billes.

Tableau 3.14 : Principales pertes de masse observées lors de la décomposition thermique des billes nanocomposites Alginate@HDL déterminés par ATG.

Composés	Δm (25°C-200°C)	Δm (200°C-400°C)	Δm (400°C-1000°C)	
Alginate@NiAl	-13,5	-34,7	2,8	+51%
Proportions massiques	77%Ni₂AlCO₃ & 23% Alginate			
Alginate@CoAl	-6,5	-27,8	-15,5	+50%
Proportions massiques	93% Co₂AlCO₃ & 7%Alginate			

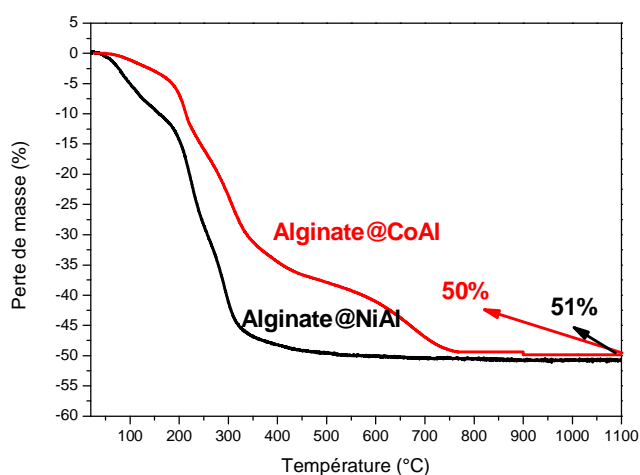


Figure 3.32 : Analyses thermogravimétriques des billes nanocomposites Alginate@NiAl et Alginate@CoAl.

3.6 ELABORATION DE FILMS D'ALGINATE-HDL COMPOSITES

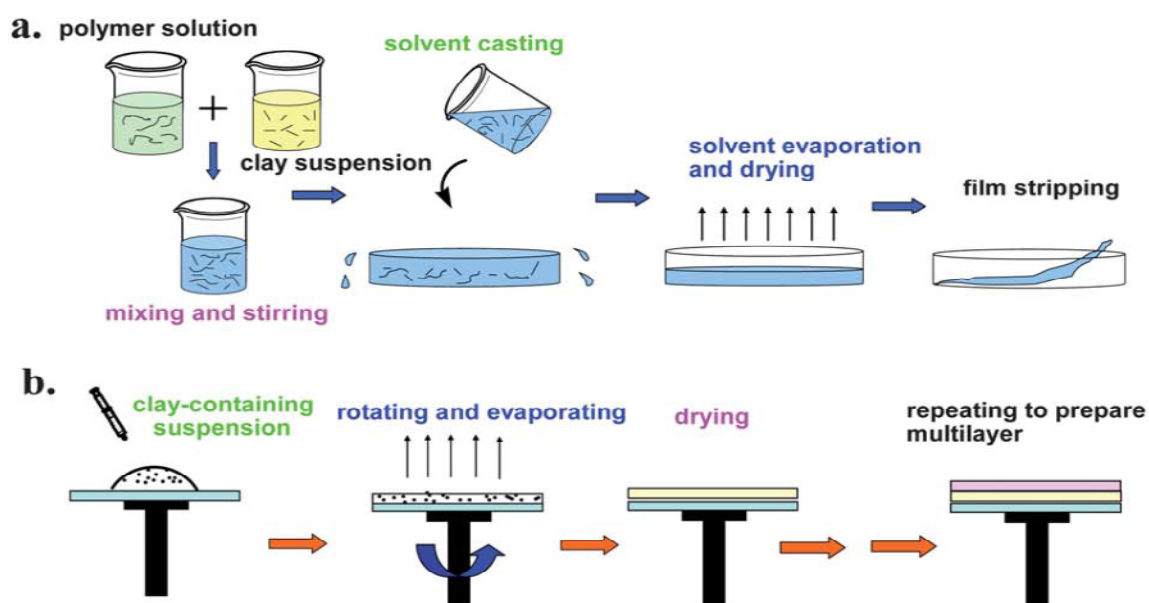
3.6.1 Généralités sur l'élaboration de films minces d'HDL

Les HDL sont utilisés dans une très large variété d'applications dont certaines requièrent la formation de films minces orientés ou non, comme par exemple les cellules solaires ou encore les (bio)capteurs électrochimiques ^[60]. La mise en forme de couches minces d'HDL est également nécessaire pour préparer des revêtements anti-corrosion, anti-bactériens, anti-UV ^[61]. Dans ces derniers cas, les particules d'HDL sont généralement embarquées dans des films de polymères ou de bio-polymères. La formation de films à base

HDL a déjà été décrite dans la littérature et nous ne reprendrons ici qu'un résumé des différentes approches ^[62] schématisées sur la figure 3.33. De façon générale, il a deux manières de préparer un film à base d'HDL : la croissance *in situ* des HDL sur support ou le dépôt d'HDL préformés.

a- Méthode par évaporation de solvant

Le procédé d'évaporation de solvant est le procédé le plus répandu. Il consiste à déposer une suspension colloïdale d'HDL sur le support et à la laisser sécher. Les suspensions d'HDL sont préparées dans l'eau sous agitation mécanique ou ultra-sons. Des phases HDL délaminnées peuvent également être utilisées, les conditions de séchage doivent être alors adaptées au solvant utilisé. Ainsi des phases de MgAl délaminnées dans du formamide forment des films par séchage à 90°C, alors que des films peuvent être préparés à température ambiante avec des nano-feuillets de MgAl-Acetate dans l'eau. Les suspensions dans des solvants non-aqueux ou des HDL préparés par voie sol-gel peuvent être dispersés de manière homogène sur des substrats plats en utilisant une tournette (méthode de spin-coating en anglais) (figure 3.33b).



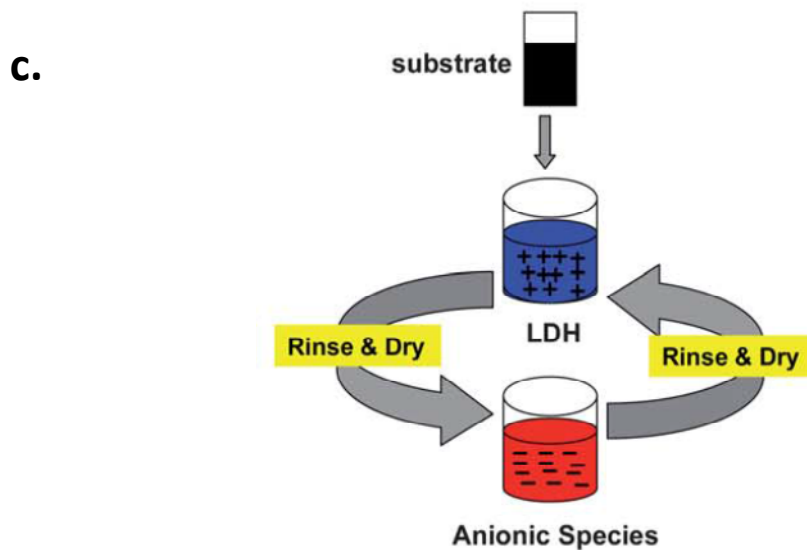


Figure 3.33 : Les différentes méthodes de préparation des films contenant de l'argile par

a) évaporation de solvant, b) spin-coating et c) couche par couche (LBL) ^[63].

b- Méthode de couche par couche

Cette méthode, assez sophistiquée, consiste en des assemblages construits par des interactions électrostatiques entre des feuillets positifs d' HDL et des anions. Des nano-feuillets HDL obtenus par exfoliation sont déposés en alternance avec des poly-électrolytes, des polymères anioniques, des molécules organiques fonctionnelles chargées négativement ou même des enzymes (Figure 3.33c et figure 3.34).

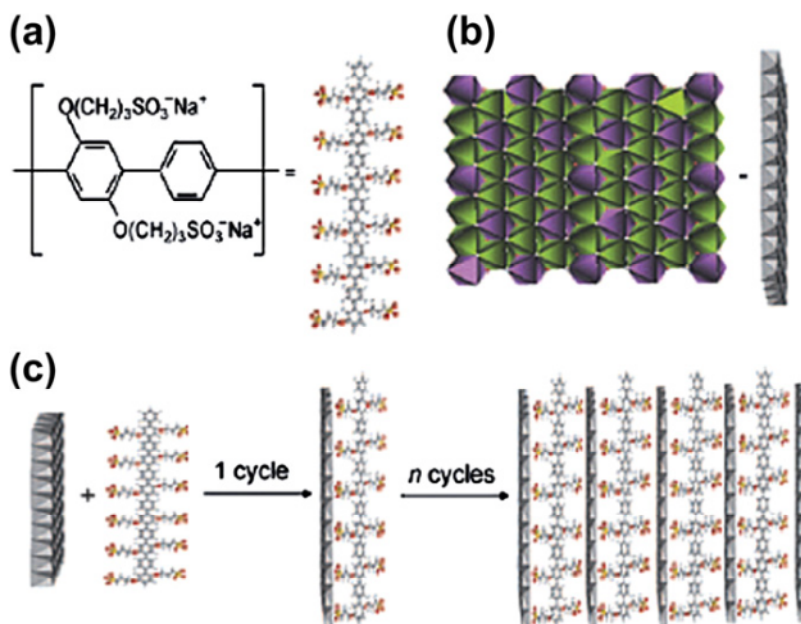


Figure 3.34 : (a) La formule chimique de APPP, (b) Une représentation d'un feuillet d'HDL MgAl (le violet: octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$; vert: octaèdres $\text{Mg}(\text{OH})_6$) et (c) Processus $(\text{APPP}/\text{HDL})_n \text{ UTFs}^{[64]}$.

La construction de ces assemblages peut être facilitée par l'utilisation d'un champ magnétique. La méthode Langmuir Blodgett a également été utilisée pour préparer des films minces d'HDL. Les nano-feuillets d'HDL auto-organisés à l'interface eau/air sont entraînés sur le support par trempages (dip coating en anglais). De façon générale les films préparés par ces méthodes de couche par couche sont plus fins que ceux préparés par évaporation (100 nm au lieu de 1-2 μm).

c- La croissance in situ sur le support

Des substrats métalliques en aluminium, zinc, cuivre ou nickel peuvent jouer un rôle actif dans la croissance de phase HDL, le métal du support servant de source de cations pour la formation des HDL. Par exemple, des films de MgAl ont été préparés sur un substrat d'aluminium par l'hydrolyse de l'urée en présence de sels de magnésium. Ce procédé

a été adapté également pour des HDL de composition NiAl, ZnAl, CuAl, en utilisant dans certains cas une solution aqueuse d'ammoniaque comme agent précipitant.

La méthode de l'électrodéposition, c'est-à-dire la synthèse par voie électrochimique des HDL, est une autre alternative intéressante pour former des films à la surface des électrodes de Pt. Dans ce cas, la source d'hydroxydes est générée par réduction électrochimique des ions nitrate. Cependant, les films obtenus par voie électrochimique sont nettement moins bien cristallisés que ceux obtenus par voies chimiques.

3.6.2 Préparation des films d'alginate-HDL composites

Afin d'évaluer les potentialités d'utilisation des nano-composites alginate-HDL élaborés précédemment dans des dispositifs électrochimiques comme les capteurs ou les biocapteurs, nous avons préparés des électrodes modifiées avec ces matériaux composites.

Notre choix s'est porté sur des HDL de composition NiAl-CO₃. En effet, le nickel (II) présent dans les feuillets HDL peut être oxydé de façon réversible en milieu alcalin, ce qui permet d'envisager l'étude des propriétés électrochimiques par voltammétrie cyclique de phases HDL à base de Ni confinées dans l'alginate. Les films sont préparés sur des supports conducteurs, appelés électrode de travail. En général, les HDL du type NiAl présentent une meilleure réponse électrochimique lorsque ces matériaux sont déposés sur des électrodes en platine ^[65]. Cependant, nous avons remarqué que l'adhésion des films d'alginate sur Pt n'était pas satisfaisante. Notre choix s'est donc porté sur des électrodes d'oxyde d'indium dopé à l'étain de formule In_{2-x}Sn_xO_{3+δ} et notées ITO. En effet, la formation de films d'alginate sur des électrodes d'ITO avait été rapportée dans la littérature ^[66]. Il s'agit d'une surface de verre de 1 cm² recouverte d'un film conducteur et transparent. Ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes.

Avant de réaliser les dépôts, la surface des électrodes d'ITO (Aldrich, R = 5-15 Ω/sq) est préalablement dégraissée et nettoyée dans deux bains successifs dans l'acétone puis dans

l'éthanol sous ultra-sons pendant 5 min. Ensuite, elles sont rincées avec de l'eau désionisée et séchées sous flux d'azote.

En utilisant les différentes approches décrites précédemment, cinq types d'électrodes modifiées ont été préparés pour cette étude. Elles sont décrites ci-dessous en reprenant la notation qui sera utilisée par la suite dans ce chapitre et schématisées sur les figures (3.35 à 3.39).

- **NiAlCO₃/ITO** : L'électrode modifiée par la phase HDL NiAl-CO₃ seule, nous servira de référence. Une suspension d'HDL dans l'eau (2 mg/mL) est préparée sous agitation pendant une nuit. Une quantité définie de cette solution (100 µL) est déposée sur la surface de l'électrode d'ITO et séchée à température ambiante pendant au moins trois heures (figure 3.35).

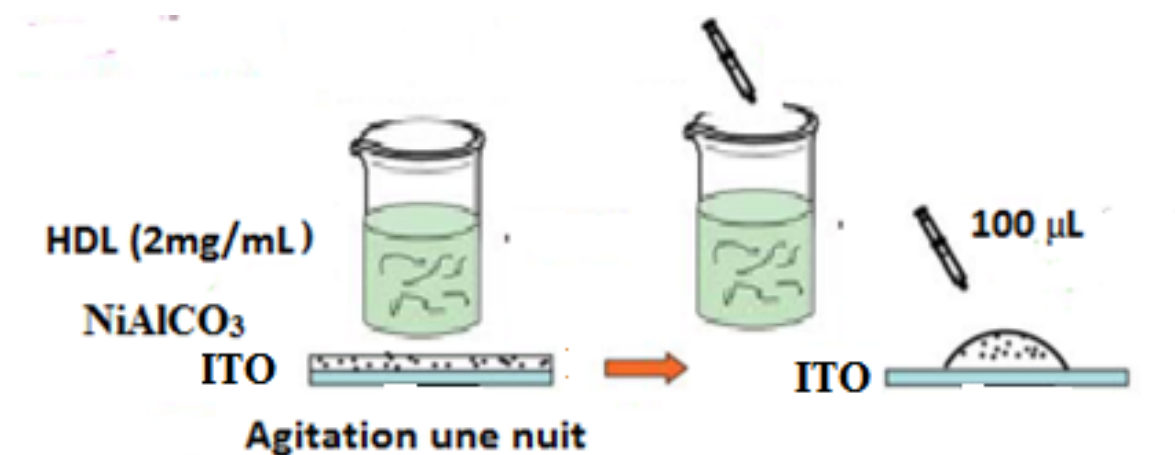


Figure 3.35 : Représentation schématique de la stratégie d'élaboration du film NiAlCO₃/ITO.

- **NiAlAlg/ITO** : Nous procédons de la même façon mais cette fois-ci avec une solution d'HDL hybride NiAl-Alg (2 mg/mL). La préparation de cet hybride a été décrite dans le paragraphe (3.4.1). (Figure 3.36).

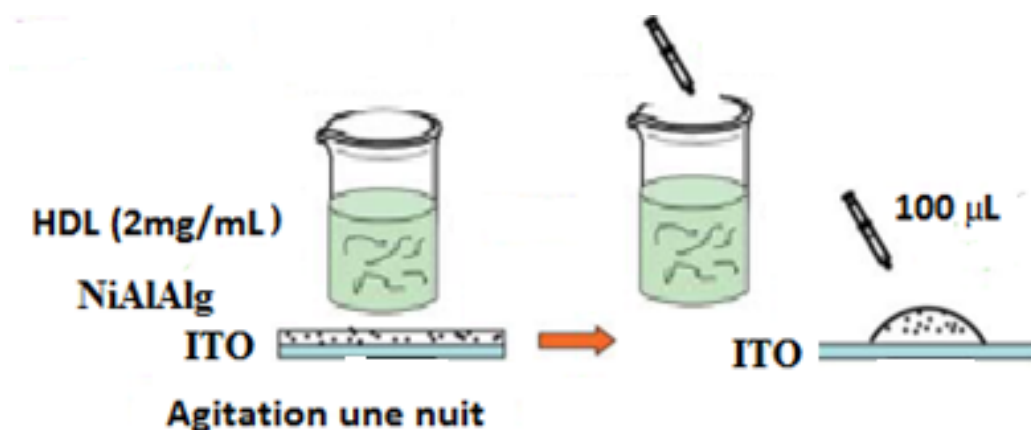


Figure 3.36 : Représentation schématique de la stratégie d'élaboration du film NiAlAlg/ITO.

- **Alg+NiAl/ITO** : Un mélange physique d'HDL NiAlCO_3 et d'alginate avec un rapport Alg/HDL $Q = 1$ dans l'eau (2 mg/mL) est agité pendant une nuit. 100 µL de ce mélange est déposé comme décrit précédemment sur la surface d'ITO. Nous avons également testé un rapport Alg/HDL $Q = 4$ comme décrit dans la littérature. Cependant le film ainsi formé n'adhère pas très bien à l'électrode (figure 3.37).

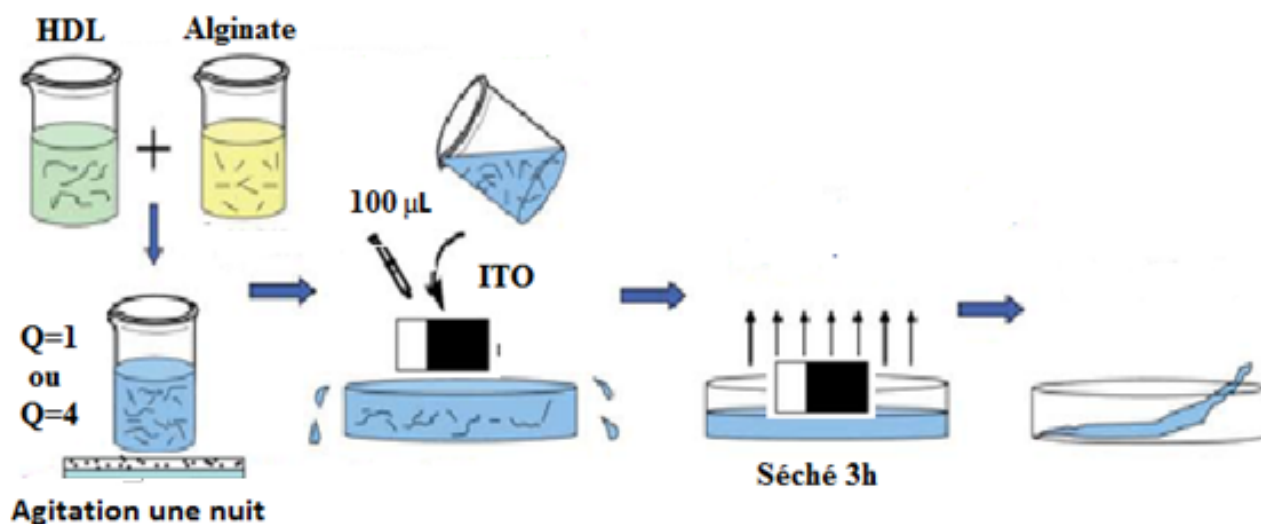


Figure 3.37 : Représentation schématique de la stratégie d'élaboration du film
Alg+NiAl/ITO.

- **AlgCa/ITO/NiAl** : L'électrode d'ITO d'une surface de 1 cm^2 est trempée dans une solution aqueuse d'alginate (0,2 % w/w) pendant 3 h à 60°C et ensuite transférée dans une solution de CaCl_2 (2,75 % w/w) pendant 15 min. Cette électrode est alors trempée dans un mélange de sels NiCl_2 et AlCl_3 (1 M avec $R=\text{Ni}/\text{Al} = 2$) pendant 24 h puis dans une solution de soude 1 M pendant 6 h. Entre chaque étape l'électrode est rincée à l'eau (figure 3.38).

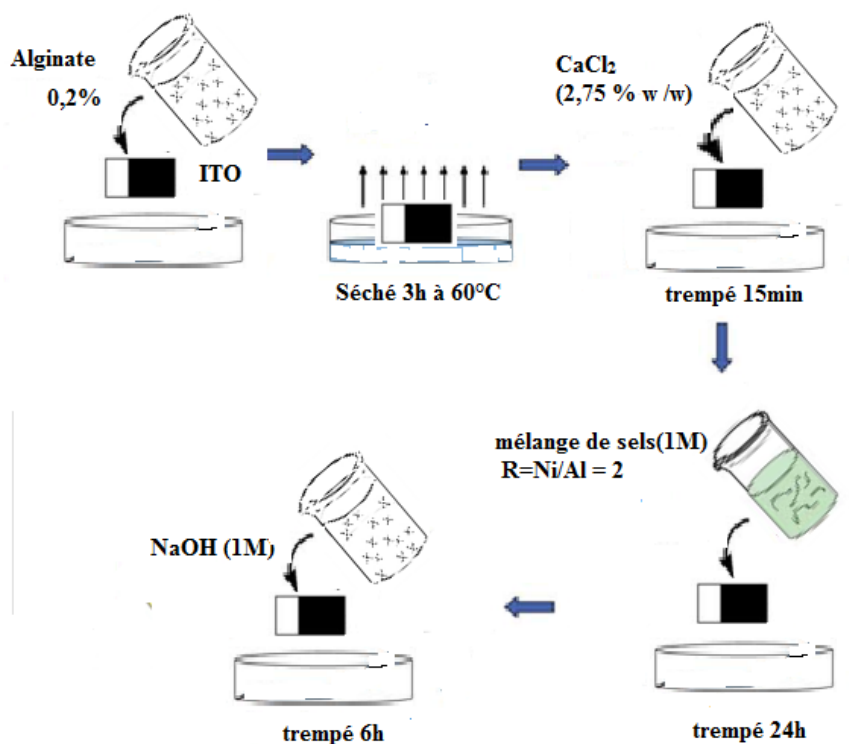


Figure 3.38 : Représentation schématique de la stratégie d'élaboration du film

$\text{AlgCa}^{2+}/\text{ITO}/\text{NiAl}$.

- **Alg/ITO/NiAl** : Pour cette électrode, la même procédure est répétée en omettant l'étape de réticulation dans la solution de chlorure de calcium (figure 3.39).

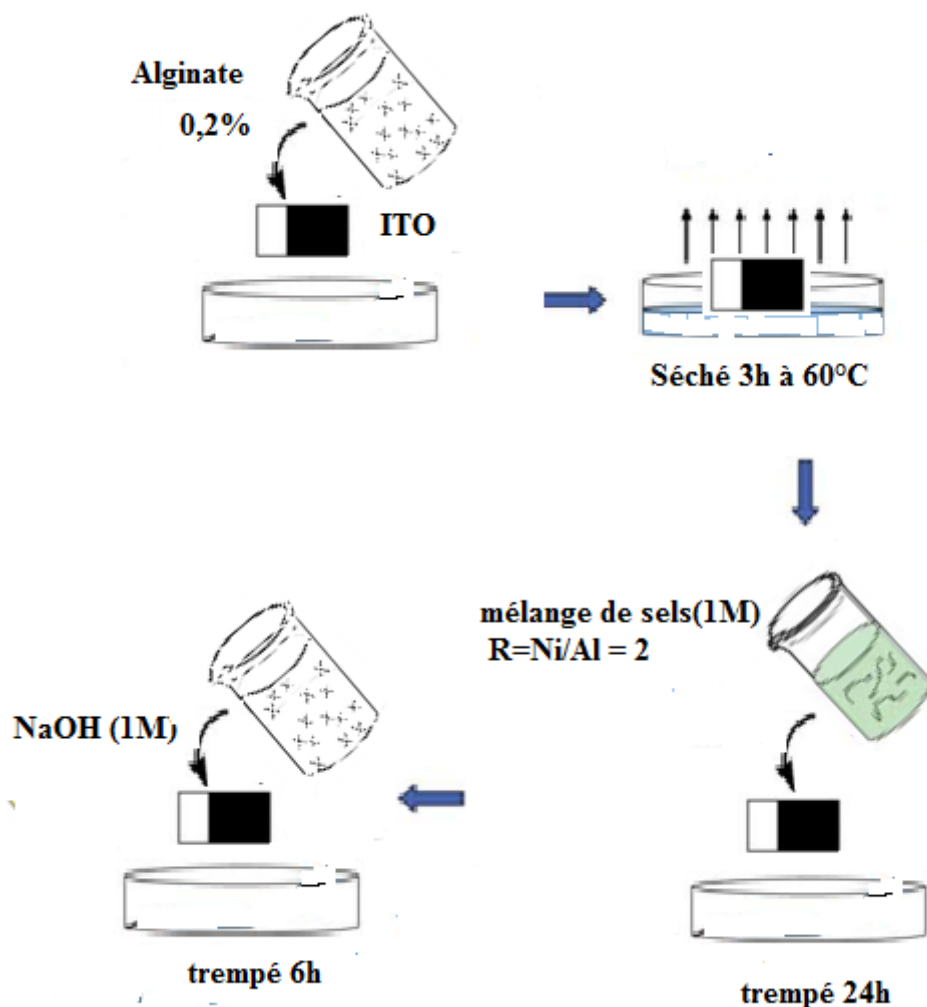


Figure (3.39) : Représentation schématique de la stratégie d'élaboration du film Alg/ITO/NiAl.

3.6.3 Caractérisation physico-chimique

L'analyse des diffractogrammes X enregistrés à partir du film formé par voie chimique *in situ* (AlgCa/ITO/NiAl) confirme la formation de phase HDL par la présence des raies $00l$, 012 et 110 (figure 3.40A). Sur le spectre Infra-rouge montré dans la figure (3.40B), on observe les vibrations du réseau HDL ($\nu_{M-O} = 550 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{O-M-O} = 440 \text{ cm}^{-1}$), ainsi qu'une vibration à 1359 cm^{-1} caractéristique de l'anion CO_3^{2-} (ν_3). A cela, s'ajoute les bandes caractéristiques de l'alginate COO^- (1640 cm^{-1}) et C-C (1083 cm^{-1} & 1031 cm^{-1}), tandis que la bande à 3239 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyle liés par

l'intermédiaire des liaisons hydrogène. La figure (3.40c) présente la courbe d'analyse thermogravimétrique du film et le tableau 3.14 regroupe les différentes étapes de décomposition du film préparé par voie chimique AlgCa/ITO/NiAl.

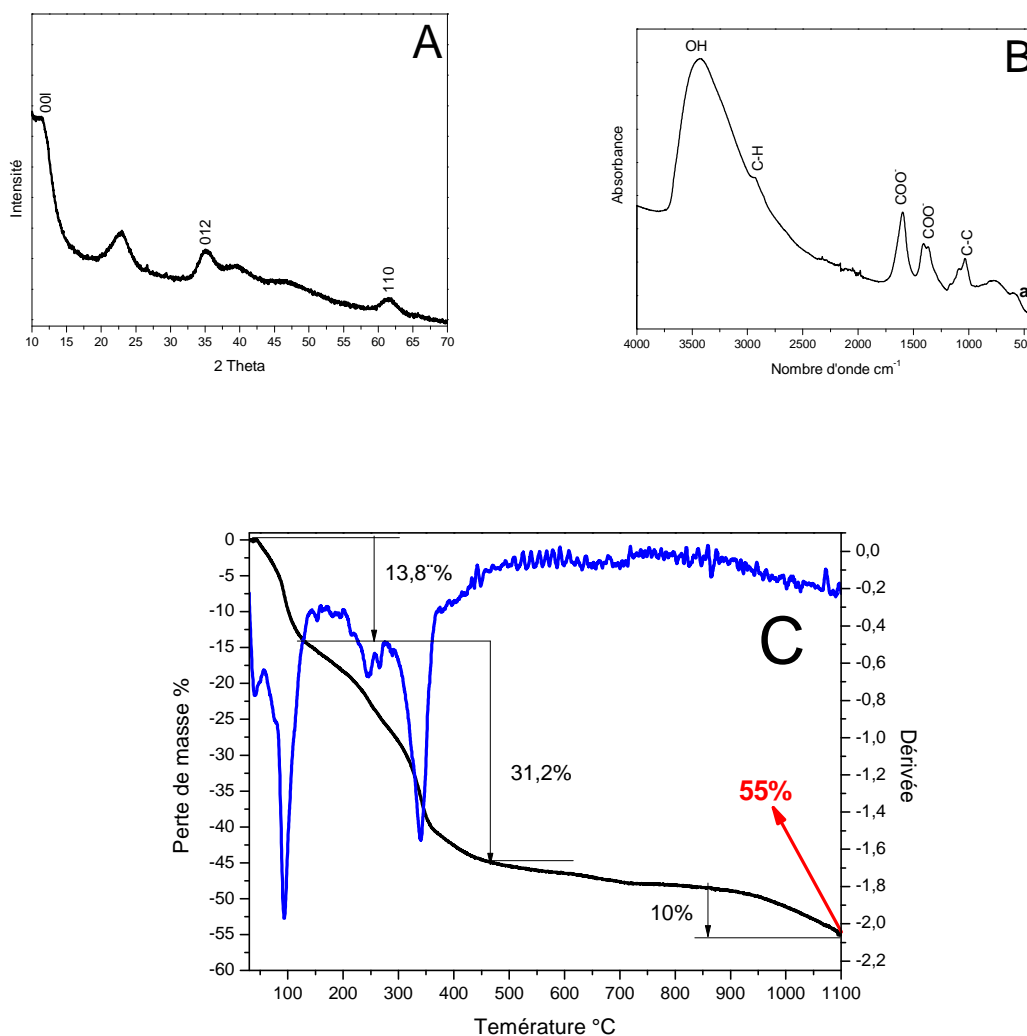


Figure 3.40 : A) Diagramme de diffraction des rayons X, B) spectre Infra-rouge et C) courbe thermogravimétrique du film préparé par voie chimique AlgCa/ITO/NiAl.

L'étape de décomposition située entre 900°C et 1100°C semble indiquer dans ce mode de préparation la présence d'alginate de sodium. Soulignons que cette étape n'était pas présente dans le cas des billes AlginateCa@NiAl obtenues de manière comparable.

Tableau 3.14 : Principaux phénomènes observables au cours de la décomposition thermique des billes nanocomposites déterminés par Analyse thermogravimétrique.

Composé	Température de décomposition (°C)	Perte de masse (%)	Δm (%)
AlgCa/ITO/NiAl	20-200	18,1	55%
	200-400	24,6	
	400-1100	12,3	
	69,8 Ni ₂ AlCO ₃ et 30,2% Alginate		

Les épaisseurs des films secs d'alginate-HDL ont été déterminées par mesure de relief d'une surface avec un profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler (KLA TENCOR). Il est doté d'une pointe très fine en diamant qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface (Figure 3.41). Les valeurs des épaisseurs sont des moyennes de 3 mesures. Nous avons réalisé le calcul sans tenir compte de l'effet de bord. Les valeurs moyennes des épaisseurs de films sont autour de 0,4 à 2,5 μm (Tableau 3.15). Les films préparés *in-situ* par voie chimique sont systématiquement moins épais que ceux préparés par évaporation. Ceci peut s'expliquer par une quantité plus faible et non contrôlée déposée sur l'électrode.



Figure 3.41 : Profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler (KLA TENCOR).

Tableau 3.16: Epaisseur des films déposés sur ITO.

Electrode	Epaisseur (μm)
Alg/ITO (200 μg)	0,55
AlgCa/ITO (200 μg)	1,34
NiAlCO ₃ /ITO (200 μg)	2,00
NiAlAlg/ITO (200 μg)	0,91
Alg+NiAl/ITO (Q = 1, 200 μg)	1,93
Alg+NiAl/ITO (Q = 4, 200 μg)	2,35
Alg /ITO trempé	1,12
AlgCa/ITO trempé	0,62
AlgCa/ITO/NiAl	0,41
Alg/ITO/NiAl	0,40

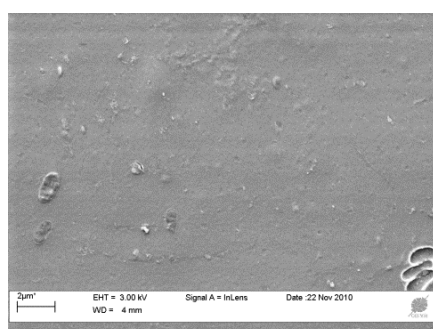
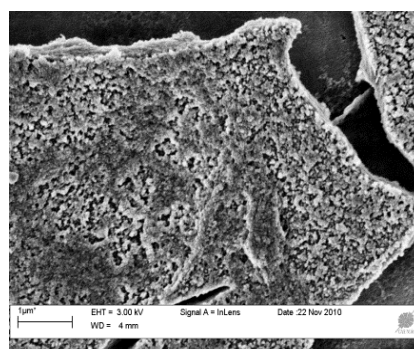
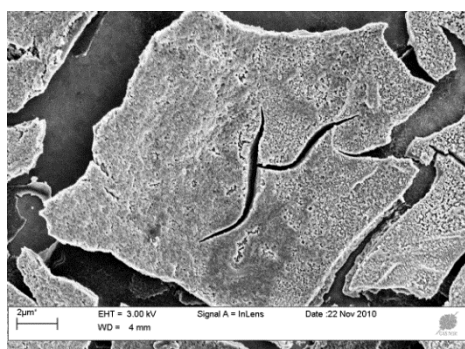
**A****B**

Figure 3.42 : Clichés MEB des films A) Alg/ITO trempé et B) AlgCa²⁺/ITO/NiAl par voie chimique.

Les clichés de MEB comparent les morphologies d'un film Alg/ITO et celle du film $\text{AlgCa}^{2+}/\text{ITO}/\text{NiAl}$ (Figure 3.42). Un film homogène d'alginate est formé par simple trempage de l'électrode d'ITO dans la solution d'alginate. Après réticulation avec Ca^{2+} et précipitation de la phase HDL, le film présente des craquelures mais reste relativement dense.

3.6.4 Caractérisation électrochimique

Les caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées ont été réalisées en voltammétrie cyclique en utilisant une cellule à trois électrodes (Figure 3.43), comportant une électrode de travail décrite ci-dessus, une contre-électrode en Pt et une référence au calomel saturé (ECS), reliée à un potentiostat de marque Biologic sp-150. Les mesures sont effectuées dans une solution d'électrolyte. Dans notre cas, il s'agit soit du NaOH 0,1 M soit d'une solution de tampon TRIS (0,1 M) à pH 7.



Figure 3.44 : Cellule électrochimique reliée par des fils au potentiostat : (A) électrode de référence, (B) électrode auxiliaire et (C) électrode de travail (1cm^2).

La voltammétrie cyclique (VC) est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. La VC permet de caractériser l'électro-activité d'un film possédant des propriétés redox par l'étude du transfert d'électrons associé à un transport de charge par des ions au sein d'un film. Dans le cas d'une membrane non électroactive, l'utilisation de sondes redox, qui diffusent à travers le film jusqu'à la surface de l'électrode, permet d'étudier le transport de matière au sein du film et ainsi leur perméabilité. Cette technique consiste à faire varier le potentiel (mesuré par rapport à une référence) entre deux valeurs, à une certaine vitesse de balayage ($v / V s^{-1}$), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (constituant un cycle) et de mesurer l'évolution du courant au cours de ces balayages. La figure 3.44 représente un exemple de courbe de voltammétrie cyclique d'une espèce redox en solution.

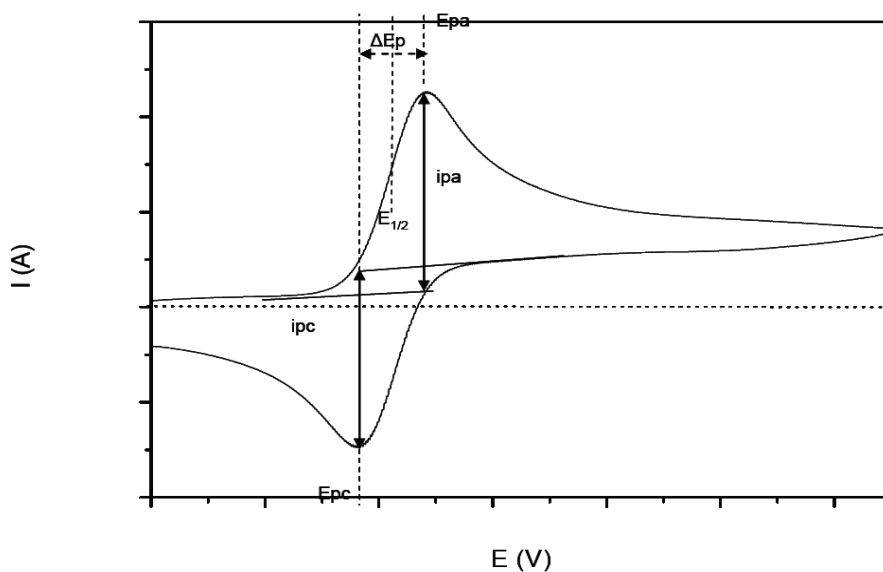


Figure 3.44 : Exemple d'une courbe de voltammétrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution, comportant les paramètres que l'on peut mesurer sur cette courbe, E_{p_a} et E_{p_c} , i_{p_a} et i_{p_c} .

Sur la courbe de la figure 3.44, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation E_{p_a} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation (i_{p_a}). Au potentiel du pic de réduction, on mesure

le courant faradique (i_p). Le courant faradique est relié à la concentration des espèces redox présentes en solution. Pour identifier la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel $E_{1/2}$ ($E_{1/2} = 1/2 (E_{p_a} + E_{p_c})$) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p ($\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$), il est possible de déterminer la réversibilité du système électrochimique étudié. Pour un système redox réversible, ΔE_p vaut $0,058/n$ (n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu). Pour un système régi par la diffusion d'une espèce, l'intensité du courant le pic varie en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'équation :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \text{ avec :}$$

- ν = vitesse de balayage du potentiel ($V \cdot s^{-1}$),
- n = nombre d'électron mis en jeu,
- A = surface de l'électrode (cm^2),
- D = coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2 \cdot s^{-1}$),
- C = concentration de la substance électroactive en solution ($mol \cdot cm^{-3}$) [68].

Ainsi connaissant C , le tracé de I_p en fonction de $\nu^{1/2}$ permet de faire une estimation du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive. Pour les électrodes modifiées par un film mince contenant une espèce électroactive immobilisée, aux faibles vitesses de balayage ($\nu < 20 \text{ mVs}^{-1}$) le système électrochimique n'est généralement plus limité par la diffusion. On peut alors calculer la quantité d'électricité nécessaire à l'oxydation (ou à la réduction) de l'espèce redox immobilisée et en déduire la quantité de sites redox électro-chimiquement accessibles au transfert d'électrons à partir de la charge anodique calculée par intégration des courants de pic faradique anodique (ou cathodique).

3.6.4.1 Propriétés de perméabilité des films HDL nanocomposites

Afin d'évaluer les propriétés de perméabilité des films déposés sur les électrodes d'ITO, nous avons étudié le signal électrochimique en VC d'une solution de 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ dans un tampon Tris 0,1 M (pH 7) comme sonde électroactive diffusant à travers les films. Les figures (3.45) montrent les courbes de VC enregistrées avec des électrodes modifiées pour différentes vitesse de balayage 5 – 300 mVs^{-1} .

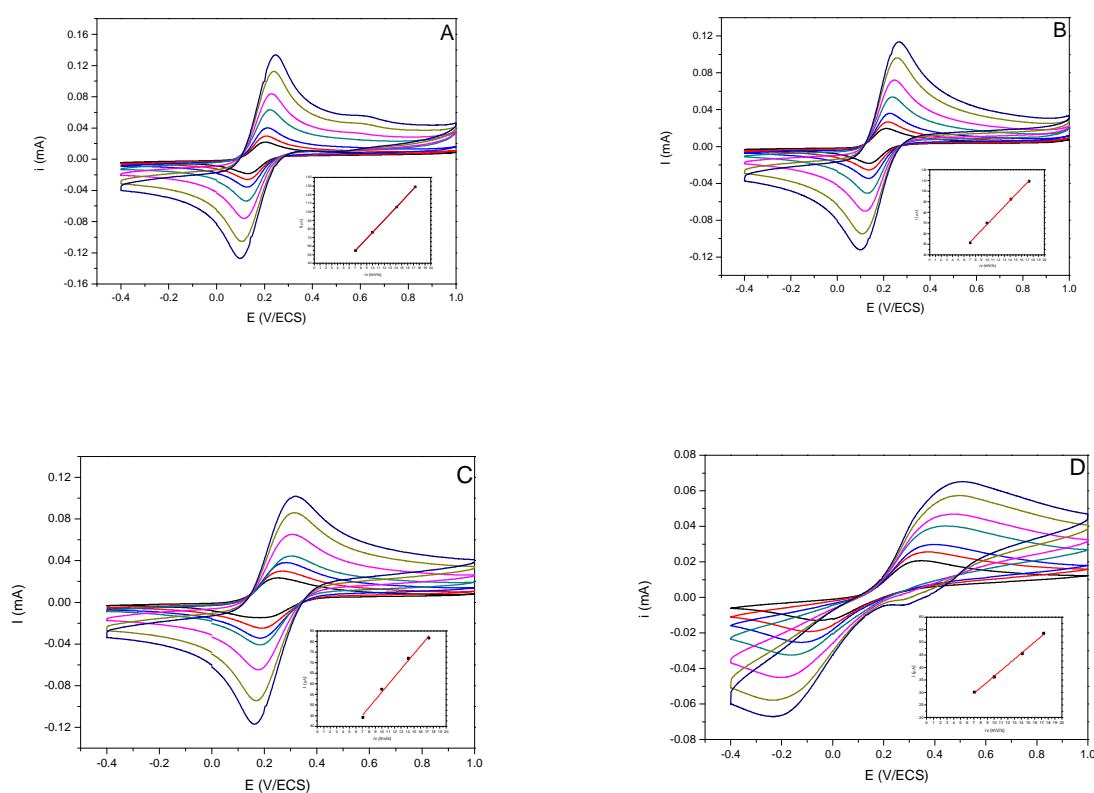


Figure 3.45 : Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage dans 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ dans un tampon Tris 0,1 M (pH 7) ($v = 5-300$ mVs) avec des électrodes A) AlgCa/ITO/NiAl, B) Alg/ITO/NiAl, C) NiAl-Alg, D) NiAl- CO_3 . Encarts : Evolution de I_{p_a} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Dans tous les cas, la présence de l'alginate dans les films améliore la réversibilité du signal électrochimique du ferricyanure par rapport à celui obtenu sur NiAl- CO_3 /ITO. En effet comme résumé dans le tableau 3.17, on observe en présence d'alginate de faibles valeurs de

ΔE_p . Le biopolymère améliore donc la cinétique de transfert électronique. On observe clairement une variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui permet de calculer un coefficient de diffusion apparent de la sonde dans le film (Tableau 3.17). Les valeurs sont de l'ordre de $2-7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les films composites, alors que les valeurs sont plus faibles ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) pour l'électrode ITO nue ou modifiée avec un film de NiAl-CO₃. Cependant dans ces deux derniers cas, la réponse électrochimique de la sonde est sans doute perturbée par des phénomènes d'adsorption sur la surface des matériaux inorganiques (ITO ou HDL), ce qui se manifeste par un transfert d'électron plus lent (ΔE_p plus grand). Il est à noter que l'épaisseur des films ne semble pas agir sur les valeurs de D (Tableau 3.17). On peut remarquer que les électrodes préparées par dépôts de 200 μg d'alginate et des mélanges alginate et HDL (Q =1 et 4) présentent des voltammogrammes ayant une ligne de base déformée par une composante résistive importante, sans doute liée à une chute ohmique importante au sein du film (Figure 3.46).

Tableau 3.17 : Paramètres électrochimiques des électrodes modifiées.

Electrode	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	ΔE_p (V)	I_{p_a}/I_{p_c}	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Epaisseur (μm)
ITO nue	0,581	-0,208	0,789	1,0	5,8E-08	0
NiAlCO ₃ /ITO	0,429	-0,148	0,577	1,2	7,2E-08	2,00
AlgCa/ITO	0,260	0,072	0,188	3,2	3,1E-07	1,34
NiAlAlg/ITO	0,303	0,188	0,115	1,1	1,8E-07	0,91
Alg+NiAl/ITO (Q =1)	0,250	0,105	0,145	0,6	4,4E-07	0,93
Alg/ITO trempé	0,286	-0,076	0,362	1,4	3,8E-07	0,62
AlgCa/ITO/NiAl 1	0,221	0,124	0,097	1,2	7,3E-07	0,41
Alg/ITO/NiAl	0,238	0,123	0,115	1,1	7,2E-07	0,40

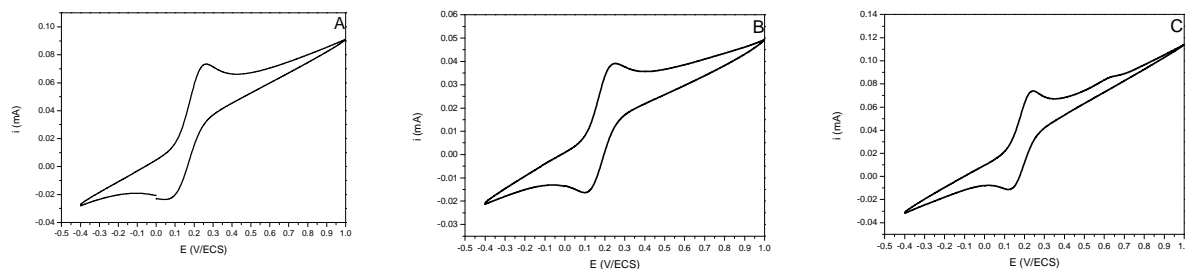
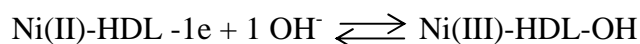


Figure 3.46 : Voltammogrammes dans 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ dans un tampon Tris 0,1 M (pH 7) ($v = 50$ mV/s) pour les électrodes modifiées avec 200 μ g de A) Alg/ITO, B) Alg+NiAl (Q =1)/ITO et C) Alg+NiAl (Q =4)/ITO

3.6.4.2 Comportement électrochimique du Ni dans le feuillet HDL

Dans un deuxième temps, l'électroactivité du Ni(II) confiné dans les feuillets d'HDL a été étudiée. La caractérisation électrochimique du système NiAl-X (avec $X = CO_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Cl^-) a été largement étudié. Le Ni(II) présent dans le feuillet HDL peut être oxydé de façon réversible en milieu alcalin (0,1 M NaOH) selon l'équation ^[67]:



Ce processus n'est pas affecté par la nature de l'anion intercalé, mais il dépend fortement du coefficient de diffusion apparent des anions OH^- à l'intérieur de la structure d'HDL, des défauts structuraux dans les matériaux et de la nature des cations alcalins de l'électrolyte ^[68].

Les électrodes d'ITO recouvertes de films de nanocomposites Alginate-HDL ont été caractérisées par voltammétrie cyclique en comparaison avec le film NiAl- CO_3 seul. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans une solution de NaOH 0,1 M en faisant varier le potentiel entre 0 et 1 V. Le voltammogramme de l'électrode NiAl- CO_3 /ITO présente une allure caractéristique avec un pic anodique ou d'oxydation à 0,78 V et d'un pic cathodique ou de réduction correspondant à 0,40 V (Figure 3.47A). Dans le cas de NiAl-Alg/ITO, le signal

du nickel est moins bien défini et se perd dans un courant capacitif plus important. Ce phénomène de courant capacitif important est également observé pour les films préparés par mélange (Alg+NiAl/ITO, $Q = 1$ et 4) (Figures 3.45B & 3.45C).

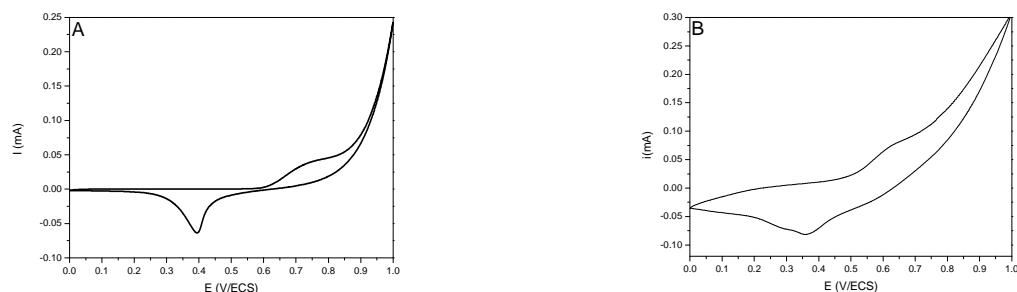


Figure 3.47 : Voltammogrammes des deux électrodes A) NiAl- CO_3 /ITO et B) NiAl-Alg/ITO dans une solution de NaOH (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

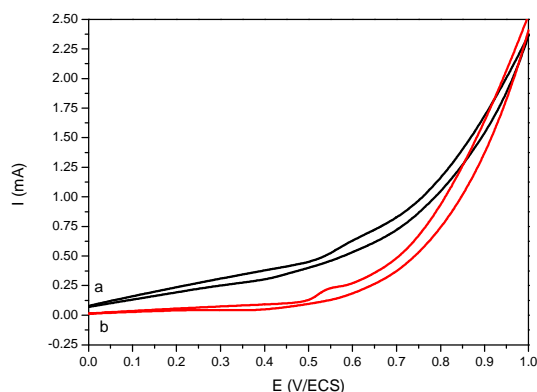


Figure 3.48 : Voltammogramme des deux électrodes modifiées avec 200 μg de a) Alg+NiAl ($Q = 1$)/ITO, b) Alg+NiAl ($Q = 4$)/ITO dans une solution de NaOH (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

La figure 3.49 représente les voltammogrammes des deux échantillons préparés *in-situ* dans le film d'alginate par voie chimique. On remarque des courants de pic bien plus importants que dans les cas précédents. En particulier pour l'électrode AlgCa/ITO/NiAl avec un courant d'oxydation de 43 μA . Ce signal bien défini est dix fois plus important que celui obtenu avec un dépôt de NiAl- CO_3 . La réversibilité du système électrochimique est bonne

avec la même ΔE_p que dans le cas précédent. De tels résultats électrochimiques peuvent s'expliquer par l'utilisation d'un procédé de préparation confiné favorisant la formation de nanoparticules d'HDL dispersées au sein d'un hydrogel.

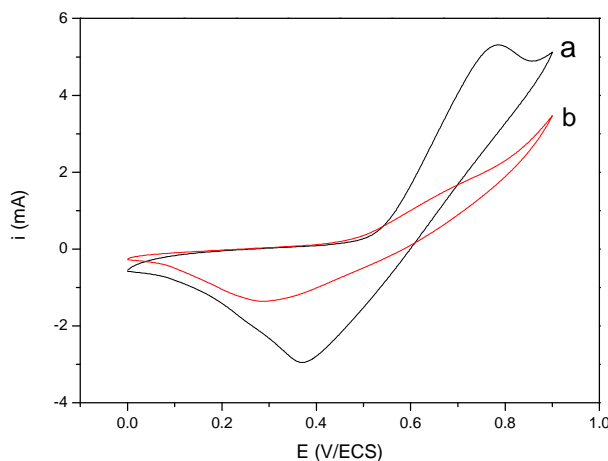


Figure 3.49 : Voltammogrammes des deux électrodes préparées par voie chimique a) AlgCa/ITO/NiAl, b) Alg/ITO/NiAl dans une solution de NaOH (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

3.7 CONCLUSION

Le procédé par imprégnations successives permet de confiner la formation de phases HDL au sein d'un gel d'alginate et de contrôler la croissance des particules d'HDL en limitant leur agrégation. Nous avons pu élaborer des bionanocomposites Alginate@HDL de compositions variées en utilisant plusieurs cations métalliques et des bionanocomposites poreux sont obtenus en utilisant le séchage supercritique au CO_2 , d'intérêt pour des applications en catalyse ou adsorption. Ce procédé a pu être étendu à la préparation d'électrodes modifiées par des bionanocomposites alginate@HDL, qui présentent des propriétés électrochimiques intéressantes. Grâce à ces propriétés, les films ainsi obtenus peuvent être envisagés pour des applications en détection.

3.8 REFERENCES

- [1] A.Kelly. Concise Encyclopidia of composite, Matériaux, New York, « Nanocomposites », (1994) 201.
- [2] C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem. 18 (1994) 1007.
- [3] C. O. Oriakhi, , J. Chem. Ed, 77(2000) 1138.
- [4] M. C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev. 104 (2004) 293-346.
- [5] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, Chem. Phys. Chem. 1 (2000) 18-52.
- [6] H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 10 (2006) 185 – 196
- [7] A. Haug, B. Larsen. Acta. Chem : Scand. 16 (1962) 1908-18.
- [8] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrod, Acta. Chem. Scand. 21 (1967) 691–704.
- [9] A. Martinsen, G. O. Skjak-Braek, Smidsrod Biotechnol Bioeng. 33(1989) 78-89
- [10] H. Ertesvag, S. Valla, Munster, June 3-6. Wiley. VCH. (1998) 176-184.
- [11] K. I. Draget, O. Smidsrod, G. Skjåk-Braek, Biopolymers. Polysaccharides II.Wiley. Weinheim. Germany. 6 (2002) 215–244
- [12] O. Smidsrod, R. M. Glover, S. G. Whittington, Carbohydr. Res. 27 (1973) 107–118.
- [13] A. Haug, B. Larsen, Carbohydr. Res. 17 (1971) 297-308.
- [14] K. I. Draget, B. Strand, M. Hartmann, S. Valla, O.Smidsrod,G. Skjak-Braek (2000).
- [15] Y. A. Morch, I.Donati, B. L. Strand, G. Skjak-Brak, Biomacromolecules 7 (2006) 1471-1480.
- [16] J. R. Rodrigues, R. Lagoa, J. Car.Chemi, 25(2006) 219-232.
- [17] L. K. Jang, D. Nguyen, G. G. Geesey, Water. Res, 2 (1995) 307-313.
- [18] E. Kroll, F. M. Winnik, R. F. Ziolo, Chem. Mat. 8 (1996). 1594.
- [19] A. I. Zouboulis, I. A. Katsoyiannis, Ind. Eng. Chem. Research 41 (2002) 6149-6155.
- [20] X. Wang, S. H. Gar. Poly. 3 (1998). 2759-2764.
- [21] A. Haug, O. Smidsrod, Acta. Chem. Scandinavica. 19 (1965) 1221.
- [22] L. Lu, X. X. Liu, Z. Tong, Carb. Poly. 65 (2006) 544-551.
- [23] B. T. Stokke, K. I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa et K. Kajiwara, Macromolecules 33 (2000) 1853-1863.
- [24] I. Braccini, R. P. Grasso, S. Perez, Carb. Research 317 (1999) 119-130.
- [25] L. Peric, C. S. Pereira, S. Perez, P. H. Hunenberger, Mol.Sim, 34 (2008) 421-446.
- [26] D. J. McHugh, Production and utilization of products from commercial seaweeds, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome (Italy) (2001).

- [27] S. T. Moe, G. Skjaak-Braek, A. Elgsaeter, O. Smidsroed, *Macromolecules* 26 (1993) 3589-3597.
- [28] N. Bhattarai, M. Q. Zhang, *Nanotechnology*. 18 (2007).
- [29] B. Thu, P. Bruheim, T. Espevik, O. Smidsrod, P. Soon-Shiong, G. Skjak-Braek, *Biomaterials*.17 (1996) 1069-1079.
- [30] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A.Carpov, J.Desbrieres, M. Rinaudo *Biomaterials*, 20 (1999) 1427-1435.
- [31] S. Roger, D. Talbot, A. Bee, J. Magn. *Magn. Mat.* 305 (2006) 221-227.
- [32] N. M. Velings, M. M. Mestdagh, *Poly. Gels.Networks*. 3 (1995) 311-330.
- [33] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carпов, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Biomaterials*. 20 (1999) 1427-1435.
- [34] D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar, I. W. Marison, *Biotech. B.engin* 70 (2000) 41-53.
- [35] M. Safarikova, I. Roy, M. N. Gupta, I. Safarik, *J. Biotech*, 105 (2003) 255-260.
- [36] D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu, A. Picot, *Colloi.Surf A: Phy. chem. Eng. Aspects* 155 (1999) 171-176.
- [37] T. Coradin, E. Mercey, L. Lisnard, J. Livage, *Chem. Commun.* 7(2001) 2496-2497.
- [38] M. A. Paul, M. Alexandre, P. Degée, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, *Polymer* 44 (2003) 443-450.
- [39] F.Leroux, J.Gachon, J.P.Besse, *J.Solid.State.Chem.*,177 (2004) 245.
- [40] M.Darder, M.López-Blanco, P.Aranda, F.Leroux, E.Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1969-1977.
- [41] M.Sanchez, P. Lopez, F.Leroux, C.Mousty, *Sens.Act B : Chem*, 150(2010)35.
- [42] C.O. Oriakhi, I.V. Farr, M.M. Lerner . *J. Mater. Chem.*6 (1996) 103-107.
- [43] R. L. Anderson, H. C. Greenwell, J. L. Suter, P. V. Coveney, M. A. Thyveetil, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7251.
- [44] H. Wang, G. Fan, C. Zheng, X. Xiang, F. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6.
- [45] H.Wang, C. Zheng, F. Li, *J. Chem. Eng.* 158 (2010) 633–640.
- [46] H. Ai, X. Huang, Z. Zhu, J. Liu, Q. Chi, Y. Li, *Bio. Bio. Elect.* 24 (2008) 1048-1052.
- [47] E. Han, D. Shan, H. Xue, S. Cosnier, *Biomac.* 8 (2007) 971.
- [48] M. S. P. Lopez, F. Leroux, C. Mousty, *Sens. Actua B : Chem.* 150 (2010) 35.
- [49] A. C. S. Alcântara, P. Aranda, M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9495.
- [50] T. Y. Kim, J. H. Chung, S. Y. Choi, S. Y. Cho, S. J. Kim, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*, (2008) San Francisco, USA.

- [51] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauviere, C. Forano, J.P. Besse, J. Mater. Chem. 11 (2001) 105-112.
- [52] B. E. Waymack, J. L. Belote, V. L. Baliga, M. R. Hajaligol, Fuel, 83 (2004) 1505-1518.
- [53] S. Pérez, K. Mazeau, H. Penhoat, C. Plant. Physiol. Biochem. 38 (2000) 37-55.
- [54] R. Brayner, T. Coradin, F. Fievet-Vincent, J. Livage, F. Fievet, New J.Chem 29 (2005) 681-685.
- [55] F. Llanes, D. H. Ryan, R. H. Marchessault, Inter. J. Bio. Macro 27 (2000) 35-40.
- [56] A. Blandino, M. Macias, D. Cantero, J. Bio. scie. Bio. eng 88 (1999) 686-689.
- [57] S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, Carb. Res 345 (2010) 469–473.
- [58] C. Mousty, V. Prevot, Anal. Bioanal. Chem. 405 (2013) 3513-3523.
- [59] F. Leroux, T. Strimpling, H. H. Bruening, Recent. Patents. Tech. 6 (2012) 238-248.
- [60] X. Guo, F. Zhang, D.E. Evans, X. Duan, Chem. Commun. 46 (2010) 5197-5210.
- [61] C. H. Zhou, Z. F. Shen, L. H. Liu, S. M. Liu, J. Mater. Chem. 21 (2011) 15132.
- [62] D. Yan, J. Lu, M. Wei, J. Ma, D. G. Evans, X. Duan, Chem.Comm. 42 (2009) 6358-6360.
- [63] E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, Electrochimica Acta, 47 (2002) 2451-2461.
- [64] X. Yang, E. Kim, Y. Liu, X. W. Shi, G. W. Rubloff, R. Ghodssi, W. E. Bentley, Z. Pancer, G. F. Payne, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 1645-1652.
- [65] S. N. Ding, D. Shan, H. G. Xue, D. B. Zhu, S. Cosnier, , Anal. Sci., 25 (2009) 1421-1425.
- [66] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods fundamentals and applications John Wiley and Sons, Inc, USA, 2001.
- [67] A. Faour, C. Mousty, V. Prevot, B. Devouard, A. De Roy, P. Bordet, E. Elkaim, C. Taviot-Gueho, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 15646-15659.
- [68] P. Vialat, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, G. Villemure, C. Mousty, Electrochim. Acta, (2013) in press.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a globalement été structuré en deux grandes parties.

Dans la première partie, nous avons pu montrer que parallèlement à la méthode de coprécipitation classique à pH constant, il est possible de développer des réactions de coprécipitation flash, favorables à l'obtention de gels physique d'HDL de compositions variées. Ces derniers soumis à un séchage au CO₂ supercritique permettent la préparation d'aérogels d'HDL basés sur la formation d'un réseau tridimensionnel ouvert à base de nanoparticules d'HDL. Le procédé de séchage utilisé n'altère en rien ni la structure, ni la composition des nanoparticules d'HDL utilisées.

Les propriétés d'adsorption de ces matériaux HDL nanostructurés ont été testés vis-à-vis d'une enzyme : la trypsine et ont mis en évidence une nette amélioration de la capacité d'adsorption par rapport à une phase HDL classique. Ces résultats ouvrent de larges perspectives pour ces aérogels d'HDL en particulier en tant d'adsorbants pour la rémédiation environnementale ou encore dans le domaine médical. Une étude récente réalisée au laboratoire a pu également mettre en évidence l'intérêt d'utiliser les aérogels d'HDL pour l'immobilisation de photocatalyseurs.

La seconde partie de ce travail de thèse a été consacrée à la préparation et à l'étude des propriétés de phases hybrides et nanocomposites associant HDL et Alginate.

Cette étude est divisée en trois grandes parties. La première s'intéresse à l'obtention et l'étude de phases hybrides dans lesquelles l'alginate est intercalé entre les feuillets HDL. Une deuxième partie traite de la préparation de nanocomposites HDL@Alginate élaborés par imprégnations successives, permettant ainsi de confiner la formation des phases HDL au sein d'un gel réticulé d'alginate sous forme de billes. Ce confinement permet de contrôler la croissance des particules d'HDL et de limiter leur agrégation. Ainsi des bionanocomposites Alginate@HDL de compositions variées sont facilement accessibles. Il a également été

possible de soumettre les billes Alginate@HDL ainsi préparées à un séchage au CO₂ supercritique permettant d'accéder à des bionanocomposites poreux.

Enfin, dans une troisième partie, ce procédé d'élaboration de bionanocomposites par confinement de la coprécipitation a pu être étendu à la préparation d'électrodes modifiées par un bionanocomposite HDL@alginate. Les performances des électrodes ainsi préparées ont pu être comparées avantageusement à celles d'électrodes élaborées à partir des phases HDL intercalées avec l'alginate ou encore à de simples mélanges physiques Alginate/particules d'HDL, mettant en évidence l'intérêt d'une telle approche. D'autres perspectives d'utilisation de ces bionanocomposites pourraient être envisagées en particulier pour l'adsorption de polluants.

ANNEXE

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES DE
CARACTERISATION**

Table des matières

Annexe.....	167
--------------------	------------

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

1- Diffraction des rayons X sur poudre	170
2- Analyse thermogravimétrique.....	171
3- Spectroscopie Infrarouge	171
4- Microscopie Electronique à Balayage	172
5- Mesures texturales	173

1- Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de poudre ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de poudre XPERT PRO philipps équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. Ce détecteur raccordé à l'électronique de mesure tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Nous avons utilisé la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite. Le diffractomètre, piloté par un ordinateur, permet l'acquisition des résultats et leur représentation graphique (position angulaire et intensité des pics) à l'aide d'un enregistreur à tracé continu.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en respectant les conditions opératoires suivantes :

- Domaine angulaire 2θ : $5^\circ - 70^\circ$.
- Incrément angulaire en 2θ : $0,06^\circ$.
- Temps d'intégration par comptage: 4s.

Les conditions d'acquisition des données sont un compromis acceptable entre la durée des mesures, une résolution suffisante par rapport à la largeur moyenne des raies et une bonne statistique de comptage rendue nécessaire par l'existence d'un fond continu relativement important.

Les mesures en température sont réalisées sur le diffractomètre PHILIPS X PERT PRO équipé d'une chambre en température ANTON PAAR HTK 16. Cet appareil permet de réaliser des enregistrements in situ à différentes températures (le domaine exploré pouvant s'étendre de l'ambiante jusqu'à 1600 K) et sous une atmosphère contrôlée (gaz neutre ou oxydant). Les différentes expériences sont faites sous un flux d'air de 25 ml/min.

2- Analyse thermogravimétrique

Un certain nombre des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse lorsque les échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de ces conditions extérieures.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la masse m , le temps t et la température θ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une microbalance SETARAM TG-DTA92 permettant d'opérer sous atmosphère contrôlée (air, N_2), en l'occurrence sous air. Les thermogrammes ont été enregistrés entre 30 et 1100 °C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les essais ont été effectués sur des quantités de poudre initiales de 10 à 15 mg environ, contenues dans un creuset en alumine.

3- Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. Ce cristal doit être à haut indice de réfraction afin de minimiser l'« angle critique » et d'assurer une profondeur de pénétration du faisceau suffisante.

➤ **Spectromètre utilisé**

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700 (Thermo electron corporation) dans le domaine $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Les enregistrements des spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes:

- La résolution spectrale est de 8 cm^{-1} .
- Le nombre d'accumulations de balayages est de 32.

4- Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon. Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV).

L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

Cet appareil offre la possibilité d'observations:

- sous vide en mode HV (High Vacuum): résolution de 1 nm avec une HT de 15 kV et sous une distance de travail de 2 mm, résolution de 1,7 nm avec une HT de 1 kV sous une distance de travail de 2 mm.
- en pression variable (VPSE jusqu'à 40 Pa) : résolution de 2 nm à 30 kV avec le détecteur d'électrons secondaires pour mode pression variable. Le mode VP est utilisé pour l'observation d'échantillons non conducteurs sans aucune pulvérisation cathodique (carbone ou métal type Au, Pt, Pd...). Couplé à un système de microanalyse RX INCA 350 refroidi par un système DRYCOOL (résolution: 130 eV sur Mn, fenêtre STW de 1 mm²), le microscope permet de réaliser des analyses chimiques sur les produits.

5- Mesures texturales

Les mesures d'adsorption/désorption d'azote par la méthode BET ont été réalisées sur un ASAP 2020 (Micromeretics) . Avant traitement, les échantillons (quantité voisine de 400 mg) sont dégazés pendant 24 heures sous un vide de 10^{-2} torr environ, à 100 °C. Des injections d'azote sont réalisées, pas à pas, de façon automatique. Leur volume est déterminé à partir de la densité du composé, prise ici pour l'ensemble de nos phases HDL égale à 2,5 g/cm³ .

Résumé

Cette thèse présente un travail sur l'obtention d'aérogels d'HDL par séchage en conditions CO_2 supercritique et l'élaboration de nouveaux bionanocomposites formés par la coprécipitation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dans l'espace confiné des billes d'alginate.

Grâce à la combinaison d'une synthèse par coprécipitation Flash et d'un séchage en conditions supercritiques au CO_2 , des aérogels d'HDL possédant des surfaces spécifiques élevées sont élaborés. Parallèlement, l'alginate est utilisé comme une matrice de confinement pour la précipitation inorganique d'HDL. D'une part, les billes d'alginate sont synthétisées par complexation des ions Ca^{2+} et la coprécipitation des phases HDL s'effectue en réalisant des imprégnations successives de réactifs. D'autre part, des billes d'alginate sont formées directement en présence des cations divalents (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , ...) et des cations des métaux trivalents (Al^{3+}), précurseurs des composés inorganiques. La coprécipitation des HDL se produit dans ce cas lors d'une étape d'imprégnation dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Tous les composés HDL, aérogels ou encore bionanocomposites sont caractérisés en détail par DRX, spectroscopie IR, MEB/MET, adsorption/désorption d'azote et ATG/DTG, pour obtenir un meilleur aperçu de la structure des particules, de leur taille et de leur morphologie. Des études menées sur l'adsorption de la trypsine pour les aérogels ou encore sur les performances d'électrodes modifiées HDL-alginate ont permis de montrer qu'il était possible d'améliorer les performances des HDL en augmentant leur porosité et en élaborant des bionanocomposites.

Mots clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires- Aérogels- Séchage supercritique- Alginate- Bionanocomposite-Propriétés électrochimiques.

Abstrat

In this work, we investigated both the use of CO_2 supercritical drying conditions and the use of biopolymer to modify the growth and aggregation of inorganic Layered Double Hydroxide (LDH) particles. Indeed, one possibility to enhance their performances is to increase the LDH porosity and to design them as nanostructured open structure.

Thanks to the combinaison of fast coprecipitation and CO_2 supercritical drying, highly porous LDH aerogels were obtained with enhanced textural properties.

In parallel, the coprecipitation of Layered Double Hydroxides (LDH) in the confined space of alginate beads is reported. In our approach, Alginate acts as a template to support and confined the inorganic precipitation. In one hand, beads made of Alginate are synthesized by complexation of Ca^{2+} ions and LDH phases are coprecipitated using successive impregnations of reactants. In another hand, Alginate beads are formed directly in presence of the divalent (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , ...) and trivalent metal cations (Al^{3+}), precursors of the inorganic compounds. LDH coprecipitation then occurs during a further impregnation step in a sodium hydroxide solution.

All the LDH aerogels and LDH nanocomposites beads are deeply characterized using XRD, SEM/TEM, FTIR spectroscopic, adsorption/desorption of nitrogen and TGA/DTG to get better insight on particle structure, size and morphology

Aerogels display enhanced adsorption behavior toward trypsin immobilization whereas a net improvement of the electrochemical response is noticed for the NiAl based bionanocomposites prepared by confined coprecipitation into Alginate.

Keywords : Layered Double Hydroxides - Aerogels- Supercritical drying- Alginate- Bionanocomposite-Electrochemical properties.